

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CARACTÉRISATION DE REVÊTEMENTS GALVANISÉS,  
D'ACIERS HAUTE RÉSISTANCE

ISABELLE TARQUINI  
PROGRAMME DE GÉNIE MÉTALLURGIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES (M.Sc.A)  
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)

DÉCEMBRE 2002



National Library  
of Canada

Acquisitions and  
Bibliographic Services

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

Bibliothèque nationale  
du Canada

Acquisitions et  
services bibliographiques

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file Votre référence*

*Our file Notre référence*

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-81562-5

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

CARACTÉRISATION DE REVÊTEMENTS GALVANISÉS,  
D'ACIERS HAUTE RÉSISTANCE

Présenté par : TARQUINI Isabelle

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. BAILON, Jean-Paul, D.Sc.A., président

M. L'ESPÉRANCE, Gilles, D.Sc.A., membre et directeur de recherche

M. BARIL, Éric, D.Sc.A., membre

Prouver que j'ai raison serait  
accorder que je puis avoir  
tort.

**Beaumarchais,**  
*Le mariage de Figaro.*



## REMERCIEMENTS

---

*De nombreux remerciements,  
Je me dois de distribuer,  
Car de nombreux ami(e)s et parents,  
J'ai fait patienter.*

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de maîtrise, Gilles l'Espérance, qui a su m'orienter dans les méandres de la recherche. Il fut un conseiller, un motivateur et un bourreau fort efficace! Je souhaite également remercier les initiateurs de ce projet, Philippe Harlet et Bernard Colinet, sans qui le projet ne serait pas ce qu'il est. Je tiens à remercier Dr. Jean-Paul Bailon qui a accepté de présider le jury d'examen puis Dr. Éric Baril, qui a accepté d'en être membre.

Je souhaite aussi remercier toute l'équipe du (CM)<sup>2</sup>, pour le support et l'aide qu'ils m'ont apportées. Un merci tout particulier à Emmanuelle Landriault, Lucie Ouellet et Marie Piché pour toutes les discussions qui ont eu lieu dans notre bureau. Seulement quelques unes m'ont fait progresser dans mes recherches, mais toutes m'ont fait du bien au moral!

La compréhension et les encouragements des ami(e)s, furent très appréciés. Donc, pour ces gentillesse, je vous remercie.

Et finalement... Merci à "La Familla", à qui je dis: "*Tout vient à point à qui peut attendre!*".

## RÉSUMÉ

---

Depuis les dernières années, un intérêt s'est développé pour l'étude de la couche d'inhibition de tôles galvanisées. Celle-ci se forme, suite à une réaction entre l'aluminium contenu dans le bain de zinc liquide et le fer des tôles, lors des premiers instants de la galvanisation. Il a été observé que cette couche ralentissait ou inhibait la formation des intermétalliques Fe-Zn en réduisant l'interdiffusion Fe-Zn (Jordan et Marder, 1998). Malgré l'importance industrielle de ce phénomène d'inhibition et les résultats de recherche sur ce sujet, la composition de cette couche reste encore incertaine.

Bien que plusieurs auteurs aient observé que la couche d'inhibition se composait principalement de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  contenant un certain pourcentage de zinc en solution solide (Uchida *et al.*, 1998; Komatsu *et al.*, 1998; Nakamori *et al.*, 1996; Guttman *et al.*, 1995), certaines études ont révélé la présence de  $\text{FeAl}_3$  (Lin *et al.*, 1995; McDevitt *et al.*, 1997) ou encore d'un composé  $\text{Fe}_x\text{Al}_y\text{Zn}_z$  (Urenicek *et al.*, 1973; Tang *et al.*, 1994).

La présente étude porte sur la caractérisation de cette couche (sa nature et sa morphologie). Afin de déterminer exactement la composition chimique de cette dernière, une méthode faisant appel à divers outils de caractérisation (microscope électronique en transmission, microscope électronique à balayage utilisant un canon à effet de champ, spectrométrie des rayons-x) et de préparation (amincissement par faisceau ionique focalisé), fut élaborée. La composition chimique, de la couche d'inhibition pour les sept nuances d'acier galvanisées au *Centre de Recherche et Développement de Cockerill-Sambre*, qui a été déterminée est du  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  (Zn: 8-30% poids). La difficulté de caractérisation de cette couche semble liée à une erreur sur l'évaluation de la mesure d'épaisseur des échantillons.

De plus, une technique de dissolution développée par Baril (2000), a permis d'observer la couche riche en aluminium (vue planaire) et ainsi corroborer les résultats obtenus par Fadel *et al.* (1995) et Baril (1999) soit l'observation de deux morphologies différentes se retrouvant sous la forme de colonies.

Une étude comparative entre des aciers laminés à froid (LAF) et d'autres laminés à chaud (LAC), a mis en évidence que la migration des éléments d'addition présents dans l'acier de base était plus importante pour les aciers LAF. Il est possible de retrouver 10 fois plus de Mn à l'interface Fe-Zn que dans l'acier de base. Des techniques de dissolution (analyse chimique par spectrométrie d'émission plasma (ICP)) et de caractérisation (spectrométrie des rayons-x) furent utilisées pour obtenir ces résultats.

Finalement, l'effet d'un système d'agitation pour simulateur de galvanisation, fut étudié en comparant un acier galvanisé de trois façons: en industrie, en laboratoire et en laboratoire avec agitation. La seule différence observée entre les aciers galvanisés en laboratoire et ceux galvanisés industriellement se situe au niveau de la migration des éléments d'addition. Selon nos observations, la migration du Mn serait plus importante lors de la préparation en laboratoire (recuit). D'autres travaux seraient nécessaires pour expliquer ce phénomène.

## ***ABSTRACT***

---

In the past few years, we have seen a growing interest in research on the inhibition layer of galvanized steel. The inhibition layer is the result of a reaction between the aluminum contained in the liquid zinc bath and the iron in steel during the first moments of galvanization. Researchers observed that this layer slowed down or inhibited the formation of the intermetallic compounds Fe-Zn by reducing the interdiffusion Fe-Zn (Jordan & Marder, 1998). Despite the importance of this inhibition phenomenon and the results from research on the subject, the composition of the layer is not yet fully understood.

Although many authors have observed that the inhibition layer consisted mainly of Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> containing a certain percentage of zinc (Uchida et al., 1998; Komatsu et al., 1998; Nakamori et al., 1996; Guttman et al., 1995), some studies have revealed the presence of FeAl<sub>3</sub> (Lin et al., 1995; McDevitt et al., 1997) or of the compound Fe<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>Zn<sub>z</sub> (Urenicek et al., 1973; Tang et al., 1994).

The present study focuses on the characterization of the inhibition layer (its nature and morphology). In order to determine its exact chemical composition, a method was developed by using various characterization tools (transmission electron microscopy, scanning electron microscopy using a field emission gun, x-ray spectroscopy) and preparation tools (focused ion beam). We were able to determine the chemical composition of the inhibition layer for seven shades of galvanized steel at the *Centre de Recherche et Développement de Cockerill-Sambre*.

In addition, a dissolution technique developed by Baril (2000) allowed the observation of the layer enriched in aluminum (planar view), thus supporting the results obtained by Fadel et al. (1995) and Baril (1999), namely the observation of two different morphologies found under the form of colonies.

A study comparing cold-rolled steel with hot-rolled steel revealed that the migration of addition elements present in the steel was more important in the cold-rolled steel. We can find 10 times more Mn at the Fe-Zn interface than in the steel. Results were obtained by using dissolution techniques (wet chemical analysis (ICP)) and characterization techniques (x-ray spectroscopy).

Finally, we examined the effect of an agitation system for a galvanization simulator by comparing a galvanized steel by three different means : industrially, in the laboratory and in laboratory with agitation. The only difference we observed between the steels galvanized in the laboratory and those galvanized industrially was at the migration level of addition elements. According to our observations, it seems that the migration of Mn is more important during the annealing preparation. More investigation is required to explain this phenomenon.

## ***TABLE DES MATIÈRES***

---

REMERCIEMENTS.....	IV
RÉSUMÉ .....	V
ABSTRACT .....	VII
TABLE DES MATIÈRES .....	IX
LISTE DES TABLEAUX .....	XIV
LISTE DES FIGURES .....	XVII
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE 1	
REVUE DE LA LITTÉRATURE .....	3
1.1 Procédé de laminage des aciers .....	3
1.1.1 Laminage à chaud.....	4
1.1.2 Laminage à froid.....	5
1.2 Élaboration des aciers galvanisés et galvanisés alliés .....	6
1.2.1 Galvanisation à chaud en continu.....	6
1.2.1.1 Pré-traitement des tôles.....	7
1.2.1.2 Galvanisation.....	8

	x
1.2.1.3 Post-traitement des tôles . . . . .	9
1.3 Diagramme de phases . . . . .	9
1.3.1 Système Fe-Zn . . . . .	10
1.3.2 Système Fe-Zn-Al. . . . .	12
1.4 Réactions présentes lors de la galvanisation. . . . .	15
1.4.1 Réactions observées dans un bain de zinc contenant de l'aluminium. . . . .	15
1.4.1.1 Inhibition de la formation d'intermétalliques Fe-Zn . . . . .	15
1.4.1.2 Bris d'inhibition . . . . .	16
1.4.1.3 Germination et croissance des phases Fe-Zn . . . . .	20
1.5 Nature et morphologie de la couche d'interface . . . . .	21
1.5.1 Nature de la couche d'interface . . . . .	21
1.5.2 Morphologie de la couche inhibitrice. . . . .	22
CHAPITRE 2	
PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES . . . . .	26
2.1 Matrice expérimentale adoptée. . . . .	26
2.2 Simulateur de galvanisation . . . . .	28
2.2.1 Séquence de production des éprouvettes . . . . .	28
2.2.2 Simulateur de galvanisation . . . . .	30

2.3 Méthodes de Préparation des échantillons .....	32
2.3.1 Dissolution des revêtements .....	32
2.3.2 Préparation des coupes métallographiques .....	33
2.3.3 Préparation de lames minces .....	34
2.3.3.1 Ultramicrotomie .....	35
2.3.3.2 Amincissement par faisceau ionique focalisé (Focused Ion Beam - FIB)35	
2.4 Méthodes de Caractérisation et de Quantification .....	40
2.4.1 Microscope électronique à balayage (MEB) .....	40
2.4.2 Microscope électronique en transmission (MET) .....	41
2.4.3 Spectrométrie des rayons-x (EDS) en microscopie en transmission .....	41
2.4.3.1 Critère de la lame mince .....	41
2.4.3.2 Facteur de Cliff-Lorimer .....	42
2.4.3.3 Considérations géométriques .....	43
 CHAPITRE 3	
QUANTIFICATION DES RÉSULTATS .....	46
3.1 Évaluation des méthodes de préparation de lames minces .....	46
3.1.1 Ultramicrotomie .....	46



3.1.2 Amincissement par faisceau ionique focalisé. ....	47
3.2 Quantification des analyses chimiques (EDS) .....	51
3.2.1 Évaluation des facteurs de Cliff-Lorimer. ....	51
3.2.2 Calcul de l'épaisseur critique des échantillons. ....	53
3.2.3 Détermination de l'épaisseur des échantillons aux points d'analyse .....	54
3.2.3.1 Libre parcours moyen .....	55
3.2.3.2 Épaisseur des échantillons .....	61
3.2.4 Détermination de l'élargissement du faisceau. ....	66
3.2.5 Quantification des analyses chimiques (EDS) .....	73
3.2.5.1 Considérations géométriques .....	73
3.2.5.2 Correction de l'absorption .....	75
3.2.5.3 Résultats de la quantification .....	78
3.2.5.4 Nature de la couche riche en aluminium .....	82
 CHAPITRE 4	
CARACTÉRISATION DES REVÊTEMENTS. ....	85
4.1 Caractérisation de la couche d'inhibition .....	85
4.1.1 Morphologie de la couche riche en aluminium .....	85
4.2 Effet du laminage (LAF et LAC) .....	87

4.2.1 Observation de la présence de Mn à l'interface Fe-Zn .....	87
4.2.1.1 Cartographies et analyses ponctuelles .....	88
4.2.1.2 Dissolution et quantification. ....	89
4.3 Évaluation du système d'agitation du simulateur. ....	92
4.3.1 Morphologie de la couche d'inhibition (série DP 600) .....	93
4.3.2 Composition de la couche d'interface .....	93
4.3.2.1 Nature de la couche riche en aluminium .....	93
4.3.2.2 Observation de la présence de Mn à l'interface Fe-Zn .....	97
CONCLUSION.....	99
BIBLIOGRAPHIE .....	102

## ***LISTE DES TABLEAUX***

---

Tableau 1.1	Description générale des intermétalliques Fe-Zn. ....	12
Tableau 1.2	Intermétalliques présents à l'interface Fe-Zn, en fonction du %Al. (Tang, 1998) .....	16
Tableau 1.3	Identification de la composition de la couche d'inhibition.....	22
Tableau 2.1	Conditions d'élaboration des aciers LAF. ....	27
Tableau 2.2	Conditions d'élaboration des aciers LAC.....	27
Tableau 2.3	Conditions d'élaboration des aciers de la série DP 600.....	28
Tableau 3.1	Données générales sur les lames obtenues .....	47
Tableau 3.2	Valeurs des coefficients de Cliff-Lorimer calculés pour les standards. ....	52
Tableau 3.3	Valeurs des coefficients de Cliff-Lorimer .....	53
Tableau 3.4	Coefficients d'absorption massique Raie K ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) Henke et Ebisu (communication privée).....	53
Tableau 3.5	Coefficients d'absorption massique Raie K ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) , (Goldstein, 1981) ..	54
Tableau 3.6	Épaisseurs critiques calculées pour 3% d'absorption (en nm) .....	54
Tableau 3.7	Tableau des mesures et calculs .....	59
Tableau 3.8	Valeur du libre parcours moyen mesuré à 300 KeV.....	60

Tableau 3.9	Épaisseurs mesurées aux points d'analyse, le long de la couche d'inhibition (nm).....	65
Tableau 3.10	Largeur des couches d'inhibition(nm).....	67
Tableau 3.11	Diamètre initial du faisceau (nm). ....	69
Tableau 3.12	Valeurs des variables utilisées. ....	70
Tableau 3.13	Élargissement du faisceau (nm).....	71
Tableau 3.14	Résolution spatiale B (nm), pour différentes conditions d'observation ...	72
Tableau 3.15	Conditions d'acquisition. ....	73
Tableau 3.16	Trajet d des rayons-x dans la lame mince (nm).....	75
Tableau 3.17	Valeurs obtenues pour l'itération 1.....	77
Tableau 3.18	Concentrations des codes LAF, après correction pour l'absorption (% poids). ....	80
Tableau 3.19	Concentrations des codes LAC, après correction pour l'absorption (% poids). ....	81
Tableau 3.20	Concentrations de la série DP 600, après correction pour l'absorption (% poids). ....	81
Tableau 3.21	Ratios Fe/Al .....	83
Tableau 4.1	Taille et forme de grains observés pour chaque nuance d'acier étudiée....	87
Tableau 4.2	Taille et forme des grains composant la couche d'inhibition (série DP 600). ....	93

Tableau 4.3	Concentrations et ratios Fe/Al obtenus pour la série DP 600.....	96
-------------	------------------------------------------------------------------	----

## ***LISTE DES FIGURES***

---

Figure 1.1	Chaîne de galvanisation Sendzimir (Document internet) .....	7
Figure 1.2	Bain de galvanisation (Baril, 2000) .....	8
Figure 1.3	Diagramme d'équilibre Fe-Zn (Kubaschewski, 1982) .....	10
Figure 1.4	Portion riche en zinc, du diagramme d'équilibre Fe-Zn (Kubaschewski, 1982). .....	11
Figure 1.5	Isothermes de 400°C, 500°C et 575°C (Köster et Gödecke, 1970) .....	13
Figure 1.6	Influence du pourcentage d'Al ajouté au bain de zinc (Leprête et al., 1998) 15	
Figure 1.7	Exemple de zone alliée localement (ZAL) (G: 2500x).....	17
Figure 1.8	Modèle du bris d'inhibition (Hisamatsu, 1989).....	18
Figure 1.10	Formation de ZAL dans un bain de zinc pur, avec un oxyde de fer simulant la couche d'inhibition. (G: 500x) (Jordan et Marder, 1998).....	19
Figure 1.9	Modèle du bris d'inhibition (Guttmann, 1995).....	19
Figure 1.11	a) Modèle de Jordan et Marder (1993) : bain de Zn pur, b) Modèle de Simard et al. (1993) : bain contenant de Al. ....	20
Figure 1.12	Deux sous-couches composant la couche d'inhibition a) Petits grains équiaxes, b) Grains de forme allongée. (G: 20 000x) (Baril, 1999) .....	23

Figure 1.13	Schématisation de la morphologie de la couche riche en aluminium, obtenue dans un bain contenant a) 0.18%, b) 0.16% et c) 0.13% à 0.10% poids d'Al. (Baril, 1999).....	24
Figure 1.14	Correspondance entre la morphologie de la couche d'inhibition et les grains du substrat a) Couche d'inhibition, b) Observation de la surface du substrat après dissolution de la couche d'inhibition et c) Observation de la surface de l'acier suite à une attaque au Nital. (G: 1000x) (Baril et al., 1999).....	25
Figure 2.1	Cintreuse .....	29
Figure 2.2	Poinçonnage.....	29
Figure 2.3	Fixation des thermocouples sur la tôle. ....	30
Figure 2.4	Schéma du simulateur de galvanisation du Centre de Recherche et Développement de Cockerill-Sambre (CRDCS, document interne). ....	31
Figure 2.5	Cellule de dissolution des revêtements (Montage: Baril, 2000). ....	33
Figure 2.6	1) Composition du substrat: C:40; Mn:220; Si:8; P:13; S:6; Al:34; Cr: 15; Ni:29; Cu:>25; B:>48; N2:38. 2) Conditions de galvanisation: Point de rosé : -30°C; H2 : 4-5% vol.; T. du bain: 490°C; Al : 0.18-0.20% poids; Fe : Proche de la saturation; T. d'entrée : 490°C; Temps d'immersion : 5 sec. ...	34
Figure 2.8	a) Coupe en forme d'escalier; b) Coupe à gauche et à droite du dépôt de W; c) Coupe à l'arrière du dépôt; d) Coupe sous l'échantillon, à 45°;...	36
Figure 2.7	a) Échantillon de base; b) Région sélectionnée; c) Dépôt de tungstène. ...	36

Figure 2.9	a) et b) Insertion de la microsonde; c) Soudage de la microsonde; d) Coupe du pont; e) Extraction de l'échantillon; f) Emplacement de l'échantillon prélevé. ....	37
Figure 2.10	a) Grille de molybdène; b) Vue d'ensemble du fusil, de la grille et de la microsonde; c) Soudage de la tranche sur la grille; d) Coupe de la microsonde;.....	38
Figure 2.11	Amincissement final en quatre étapes: a) Amincissement jusqu'à 1µm, b) jusqu'à 0.6 µm, c) jusqu'à 0.2-0.3 µm puis d) amincissement avec inclinaison. ....	39
Figure 2.12	Configuration de la colonne du FIB (FB-2000A Product Description, 2001) .....	40
Figure 2.13	Alignement correct de l'interface par rapport au détecteur et au faisceau incident.....	44
Figure 3.1	Coupes Ultramicrotomiques d'un acier galvanisé .....	46
Figure 3.2	Schéma des mesures prises sur la couche d'inhibition (coupe transversale au MET).....	47
Figure 3.3	Série d'échantillons laminés à froid.....	48
Figure 3.4	Série d'échantillons laminés à chaud.....	49
Figure 3.5	Série d'échantillons DP 600 (LAF) .....	50
Figure 3.6	Photo du standard de $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ (G: 50 000x).....	51
Figure 3.7	Évolution du rapport d'intensité Al/Fe en fonction de la somme des intensités. ....	52



Figure 3.8	Clichés de diffraction obtenus sur le Zn de l'acier du Code 7.....	57
Figure 3.9	a) Cliché en illumination convergente aux conditions 2F-1g (D: 3.40m); b) Cliché en illumination parallèle (D: 3.40m). Le cliché est situé entre les axes 1 et 3 de la figure 3.8.....	58
Figure 3.10	Spectre EELS, obtenu dans le zinc du code 7.....	58
Figure 3.11	a) Mesure de $2 \cdot l$ l'angle de Bragg (mm); b) Mesure des distances entre les franges d'égale inclinaison. ....	59
Figure 3.12	Meilleure courbe de tendance obtenue pour les résultats du Code 7 (n=1)... 60	
Figure 3.13	La mesure des épaisseurs de part et d'autre de la couche d'inhibition.....	61
Figure 3.14	Valeurs interpolées entre le fer et le zinc pour les codes 1, 2 et 3.....	62
Figure 3.15	Valeurs interpolées entre le fer et le zinc pour les codes 7, 8 et 9.....	63
Figure 3.16	Valeurs interpolées entre le fer et le zinc pour la série DP 600.....	64
Figure 3.17	Épaisseur le long de la couche inhibitrice, de chaque nuance d'acier étudiée. ....	66
Figure 3.18	Mesure de la largeur de la couche d'inhibition. (G: 220Kx) .....	67
Figure 3.19	Photos prises à différents temps d'exposition (taille 9, Condensatrice 4). 68	
Figure 3.20	Évolution de la taille du faisceau en fonction du temps d'exposition. ....	69
Figure 3.21	Trajet des rayons-x dans la lame mince a) Orientation du détecteur par rapport à la lame mince; b) Agrandissement d'une partie de la figure a). ..	74

Figure 3.22	Traitement d'un spectre à l'aide du logiciel Clemex-ISAAC.....	76
Figure 3.23	Quantification des codes étudiés.....	79
Figure 3.24	Comparaison des ratios de Fe/Al obtenus pour les 7 nuances d'acier avec ceux de $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ et $\text{FeAl}_3$ , . ....	82
Figure 4.1	CODE 2 (G: 52K) a) Petits grains équiaxes; b) Grains de forme allongée. .	85
Figure 4.2	CODE 9 (G: 26K) a) Petits grains équiaxes; b) Grains de forme allongée. .	86
Figure 4.3	DS a) Petits grains équiaxes (G: 5.8K); b) Grains de forme allongée (G: 5.8K) et c) Vue d'ensemble (G: 3.2K).....	86
Figure 4.4	a) Carte chimique du code 2; b) Carte chimique du code 8.....	88
Figure 4.5	Analyse ponctuelle par spectrométrie des rayons-x (code 2). ....	89
Figure 4.6	Analyse ponctuelle par spectrométrie des rayons-x (code 8). ....	90
Figure 4.7	Mesure du Mn effectuée dans la totalité du revêtement pour les tôles LAF. (ICP).....	91
Figure 4.8	Mesure du Mn effectuée dans la totalité du revêtement pour les tôles LAC. (ICP).....	91
Figure 4.9	Comparaison de la couche d'inhibition des échantillons DS, DSA et DI (G: 7.2K) . ....	94
Figure 4.10	Comparaison de la couche d'inhibition des échantillons DS, DSA et DI (G: 68K) . ....	95

Figure 4.11	a) Ratios Fe/Al pour la série DP 600; b) Ratios Fe/Al pour la série DP 600 0).....	97
Figure 4.12	Mesure du Mn pour les tôles de la série DP 600 .....	98

## INTRODUCTION

---

L'industrie de l'automobile est l'une des plus importantes consommatrices de tôles galvanisées. En effet, on retrouve ces tôles sous forme de panneaux, capots, portières etc.. Environ 75% de la carrosserie est en acier galvanisé. La résistance à la corrosion de ces tôles, leur bonne soudabilité et leur bonne formabilité en font un matériau de choix pour cette industrie. Un avantage important des tôles galvanisées est leur coût de production abordable.

Les entreprises de ce domaine, pour demeurer compétitive doivent savoir innover. Ainsi l'utilisation de tôles à revêtements alliés, pour l'amélioration qu'elles apportent au niveau de la peinturabilité, la soudabilité et la résistance à la corrosion, a été mise de l'avant (Quantin, 1993). Cependant, diverses études ont montré qu'au cours de la mise en forme des ces tôles, le revêtement fissurait, dû à la présence d'intermétalliques fragiles (Numakura et al., 1988). Certains chercheurs se sont donc penchés sur ce problème, en étudiant de plus près la cinétique de réaction des intermétalliques Fe-Zn. Il fut observé que la variation de l'Al dans le bain de galvanisation influençait la formation de ces derniers (Urai et al., 1989). En effet, une augmentation de l'Al retardait ou encore inhibait leur création. Plus encore, ils ont observé la formation d'une couche à l'interface Fe-Zn. Cette dernière, appelée la couche inhibitrice, dont la composition ne fait pas encore l'unanimité dans le milieu scientifique, serait composée selon certains de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  (Baril, 2000) et selon d'autres de  $\text{FeAl}_3$  (McDevitt et al., 1997) ou encore d'un composé ternaire  $\text{Fe}_x\text{Al}_y\text{Zn}_z$  (Lin et al., 1995)

La caractérisation de cette couche présente un défi intéressant. Tout d'abord, les dimensions de cette dernière (environ 200 nm), contraignent à l'utilisation d'un microscope électronique en transmission (MET), ou à un microscope électronique à

balayage (MEB), pour des vues planaires. La préparation et la caractérisation chimique et structurale de cette couche fait appel à des techniques précises et complexes, due à sa morphologie. La préparation des lames minces nécessaires aux observations doit tenir compte de la composition de chaque couche de l'acier galvanisé (acier, couche riche en aluminium et le zinc). De plus, l'analyse chimique de cette couche est délicate étant donné sa composition et sa localisation.

Le présent mémoire a pour but d'étudier la couche inhibitrice et l'effet de divers paramètres sur celle-ci, tels : les substrats utilisés, le mode de laminage (à chaud ou à froid) et l'effet de l'agitation lors de la galvanisation en laboratoire. Ces expériences furent effectuées sur neuf nuances d'acier différentes, galvanisées à l'aide du simulateur de *Cockerill-Sambre*. Au cours de ce document, une revue de la littérature traitant principalement des résultats obtenus par divers chercheurs concernant la caractérisation de la couche inhibitrice, sera présentée. Par la suite, la méthode expérimentale suivie au cours de ce travail sera décrite de façon détaillée. Elle traitera des différentes techniques utilisées afin de caractériser chimiquement et cristallographiquement la couche d'inhibition. Dans la section suivante, les résultats obtenus et leurs discussions seront présentés. Finalement, des conclusions sur la composition de la couche inhibitrice, les effets de la composition chimique du substrat, la méthode de laminage et l'effet de l'agitation au cours de la galvanisation en laboratoire comparée à celle en usine, seront présentés.

## **CHAPITRE 1**

### **REVUE DE LA LITTÉRATURE**

---

Cette revue de la littérature couvrira certains principes de base tels: le laminage puis la galvanisation à chaud des aciers. De plus, elle traitera de l'ensemble des principales publications concernant: l'équilibre thermodynamique entre le fer, le zinc et l'aluminium et les réactions présentes lors de la galvanisation. Il y sera question de l'inhibition de la formation des intermétalliques Fe-Zn, du bris d'inhibition puis de la germination et croissance des phases Fe-Zn. La nature et la morphologie de la couche d'inhibition seront également traitées.

#### **1.1 PROCÉDÉ DE LAMINAGE DES ACIERS**

Le laminage est un procédé au cours duquel, le matériau, suite à un passage entre des rouleaux, est déformé plastiquement. Les forces de compression exercées par les rouleaux permettent de diminuer l'épaisseur de la bande, tout en produisant une elongation de celle-ci. C'est aux États-Unis, vers 1925, que la technique du laminage continu s'est développée. Par contre, ce n'est qu'au début des années 50, suite à une démonstration de la supériorité de la technique, que les premiers trains à bande furent installés en Europe (Escoffet et Guyon, 1993).

Les trains à bande continus à chaud permettent de réaliser, des épaisseurs minimales de l'ordre de 1,2 mm. L'obtention d'épaisseurs plus faibles nécessite un laminage à froid. Il permet d'atteindre des épaisseurs d'environ 0,18 mm. De plus, comparativement au laminage à chaud, le laminage à froid présente un meilleur aspect de surface. Ceci fera l'objet de cette section.

### 1.1.1 Laminage à chaud

Les défauts de surface observés suite au laminage à chaud peuvent être classés en trois catégories. Tout d'abord, il y a les défauts provoqués par le frottement, par les cylindres et ceux dus à la calamine. Bien que les trois catégories méritent un certain intérêt, cette section sera consacrée aux défauts causés par la calamine, la gravelure (particules d'oxydes incrustées en surface). Lors du laminage à chaud, la brique est initialement chauffée à une température de 1093-1376°C (2000-2400°F). C'est dans les fours de réchauffage que se forme le premier type de calamine, soit la calamine primaire (elle représente 60% de la calamine totale). La calamine secondaire se forme tout au long du laminage (Escoffet et Guyon, 1993).

Plusieurs facteurs tels la composition du métal, le temps de séjour des produits à haute température dans le four de réchauffe, la température influencent l'aptitude à l'oxydation, la composition de la calamine et son adhérence. L'élimination de la calamine s'effectue au moyen d'eau pulvérisée à haute pression. Par contre, il a été observé (Escoffet et Guyon, 1993) que dépendamment de la composition des aciers, l'adhérence de la calamine variait. En effet, certaines nuances telles: les aciers au Cu et au Si, les aciers très bas C, les aciers alliés au Ni-Cr présentaient des calamines très adhérentes. Ceci s'explique par la présence d'une zone de pénétration de l'oxydation entre les grains, constituant des points d'encrage de la calamine résistant à l'effet mécanique de l'eau pulvérisée. Pour des aciers ayant des teneurs en carbone de 0,2-0,4%, le phénomène de résistance de la calamine est dû à la décarburation. Ainsi, la réussite de l'élimination de la calamine dépend en grande partie de l'adhérence de celle-ci.

### 1.1.2 Laminage à froid

Le cycle d'opération du laminage à froid s'applique aux bobines laminées à chaud et comporte quatre étapes: le décapage, le laminage, le recuit et le laminage superficiel. Avant de procéder au laminage à froid, il faut s'assurer d'obtenir une bande exempte d'oxydes. En effet, la calamine étant moins ductile que l'acier, elle nuit au fini de surface de la tôle et endommage la surface des cylindres.

Il est possible d'observer deux structures de calamine, soient une structure à chaud et une structure à froid. Le premier type de structure est formé au contact de l'air, entre la dernière cage du laminoir et la bobineuse. Il se compose essentiellement de protoxyde  $\text{FeO}$ . Le fer de l'acier diffuse dans les oxydes, et la plupart des éléments d'addition sont rejetés à l'interface métal/calamine (Galdon, 1983). Pour la structure à froid, si le refroidissement de la bobine est rapide, aucune différence avec la structure à chaud n'est observable. Par contre, si la bobine est refroidie à l'air, les extrémités de la bande et de ses rives se refroidiront rapidement au contact de l'air, formant une calamine  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Dans l'axe et au centre, le refroidissement sera lent et à l'abri de l'air. L'apport en oxygène étant absent, le protoxyde formé au départ se décomposera plus ou moins complètement en eutectoïde pour des températures inférieures à  $570^\circ\text{C}$  ( $4 \text{ FeO} \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$ ). Ainsi, la calamine formée sur une bande à chaud, varie selon les conditions de laminage (présenté à la section précédente), mais également selon le stockage et le refroidissement des bobines.

Afin d'éliminer la calamine d'une bande à chaud, le décapage au  $\text{HCl}$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  devient une étape essentielle. La décapabilité des calamines varie selon leur composition. Les protoxydes se décomposeront beaucoup plus rapidement que la calamine de rives suroxydées ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (Calmon et Cenac, 1993). La pratique de dégradation mécanique permettra d'accélérer le décapage chimique de la calamine. Suite à ce décapage, la bande sera laminée puis recuite, afin de régénérer la structure cristalline du



métal (cette étape de recuit est maintenant intégrée au procédé de galvanisation moderne). La dernière étape, le laminage superficiel permettra d'améliorer la planéité de la bande puis d'introduire une certaine rugosité. La tôle peut maintenant être galvanisée.

## **1.2 ÉLABORATION DES ACIERS GALVANISÉS ET GALVANISÉS ALLIÉS**

Avant l'arrivée de la galvanisation en continu, la galvanisation en lot était une des techniques les plus répandues. Elle permettait l'application d'un revêtement de zinc sur des produits d'acier préalablement mis en forme et assemblés. Plusieurs inconvénients furent reliés à cette technique. Tout d'abord, le film de zinc protecteur, dû à la complexité de la structure à galvaniser, présentait des discontinuités. Ainsi, la résistance à la corrosion s'en voyait diminuée. De plus, dans bien des cas, cette technique s'avérait lente et difficile à contrôler. Par contre, aujourd'hui avec les améliorations technologiques, la galvanisation en lot est encore très utilisée pour des pièces à géométrie complexe (pièces ne pouvant être traitées sur une chaîne de galvanisation en continu).

L'arrivée de la galvanisation en continu permet l'obtention de tôles galvanisées, mises en forme et assemblées ultérieurement. Ceci permet de réduire la complexité des structures à recouvrir, d'améliorer la qualité des revêtements, d'augmenter la productivité, etc.. L'électro-galvanisation et la galvanisation à chaud sont les deux procédés qui permettent la réalisation de la galvanisation en continu. La galvanisation à chaud fera l'objet de la prochaine section.

### **1.2.1 Galvanisation à chaud en continu**

La galvanisation à chaud en continu est un procédé continu, couplant plusieurs opérations dans la même ligne industrielle. La ligne de galvanisation de type Selas (Figure 1.1) sera utilisée, afin d'illustrer chaque étape de la galvanisation à chaud.

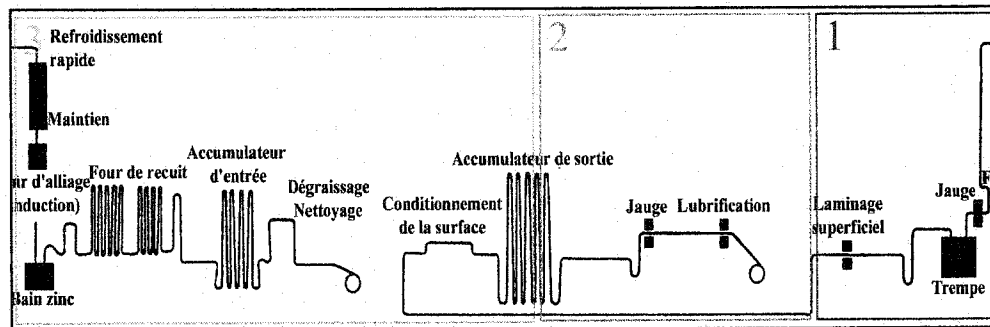


Figure 1.1 Chaîne de galvanisation Selas (Lahouste, 1992)

Il est possible de diviser en trois groupes les étapes du procédé de galvanisation, soient: le pré-traitement, la galvanisation et le post-traitement.

#### 1.2.1.1 Pré-traitement des tôles

Plusieurs paramètres importants interviennent au cours du procédé de galvanisation. Lors des pré-traitements (1) il faut tout d'abord prendre en considération le type de métal entrant. En fonction de sa nature chimique, sa rugosité et ses pollutions de surface, la réactivité du métal variera lors de la galvanisation. De plus, la préparation de surface que subit la bande, qu'elle soit chimique, mécanique ou thermique, permet par l'élimination de nombre de fines de fer d'homogénéiser les bandes à l'entrée de la ligne de galvanisation. Le recuit métallurgique, pour sa part conditionne les migrations superficielles. Puis, le refroidissement de la bande, précédant son entrée dans le bain de galvanisation, évite à la bande de subir un choc thermique.

#### 1.2.1.2 Galvanisation

L'étape de galvanisation (2) consiste à faire pénétrer la bande dans le zinc liquide, sans qu'elle puisse reprendre contact avec l'air, grâce à la tubulure en T.

La galvanisation est l'étape primordiale du procédé. En voici un schéma :

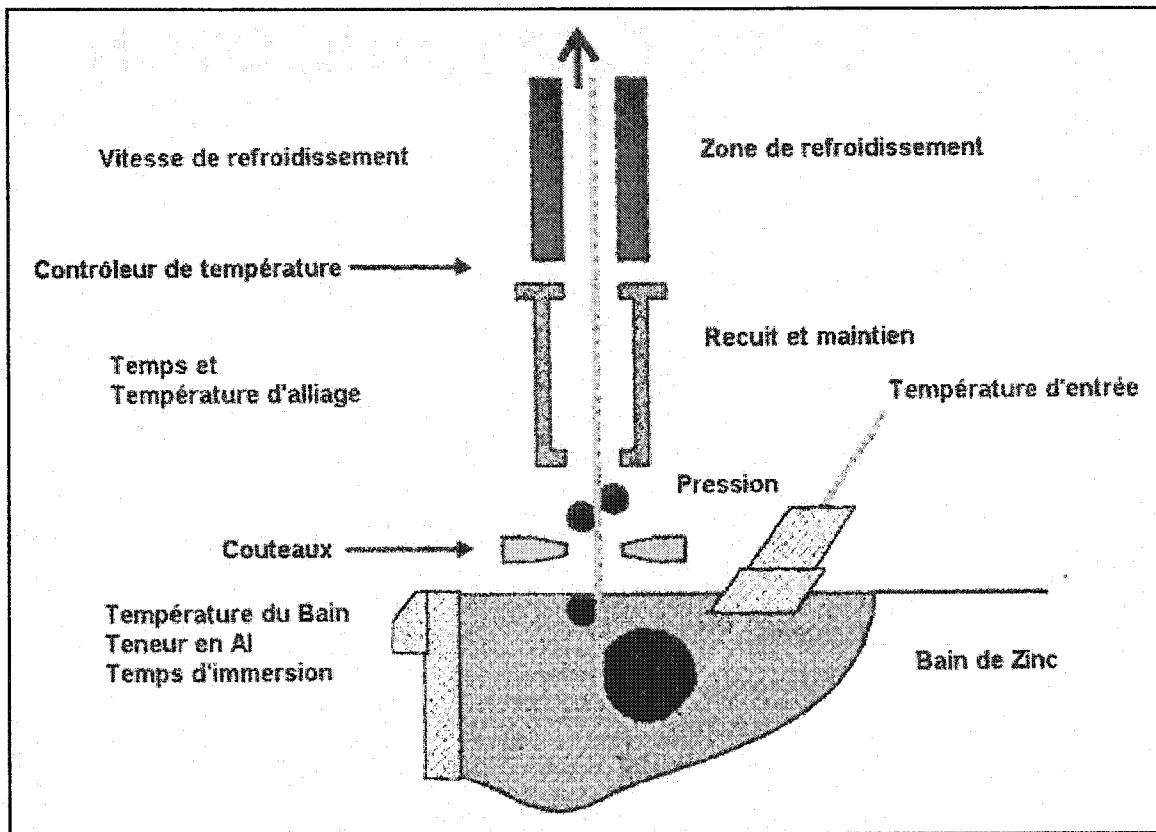


Figure 1.2 Bain de galvanisation (Baril, 2000)

Le bain est l'endroit où le substrat est immergé dans le zinc liquide. C'est à cet endroit que sont ajoutés certains éléments tels l'aluminium et le plomb. Il y a parfois des ajout de fer involontaire. Ces éléments affecteront considérablement le développement de la microstructure du revêtement. Par exemple, l'Al joue un rôle au niveau de la structure du revêtement, en formant à l'aide du Fe une couche inhibant ou ralentissant la formation d'intermétalliques Fe-Zn.

À la sortie du bain de galvanisation, des buses sont situées de part et d'autre de la bande. Elles projettent, à haute vitesse, de l'air comprimé permettant de contrôler l'épaisseur du revêtement. Il est à noter que l'épaisseur du revêtement a un impact important sur la formabilité, la résistance à la corrosion et la soudabilité des tôles (Nakamori, 1988).

Suite à l'essorage de la bande, il est possible d'effectuer un recuit. Cette étape n'est utilisée que pour la production de revêtements alliés, c'est-à-dire un alliage entre le zinc et le substrat. Afin de permettre la création d'un alliage entre ces derniers, il est nécessaire de chauffer la tôle à une température supérieure à celle du point de fusion du Zn. C'est seulement après un certain temps d'incubation, lié à la réactivité de l'acier et à la teneur d'Al du bain, que la réaction Fe/Zn débute.

#### 1.2.1.3 *Post-traitement des tôles*

Finalement les post-traitements consistent au refroidissement permettant la réduction plus ou moins rapide de la température. Celle-ci limite la croissance des phases et par le fait même maintient la microstructure élaborée lors du recuit. Lors des post-traitements, les tôles peuvent également subir un traitement mécanique de surface, une lubrification, et un conditionnement pour la peinture et la résistance à la corrosion.

### 1.3 DIAGRAMME DE PHASES

Lors de l'immersion de la tôle dans le bain de zinc liquide, dépendamment de la composition du bain et de l'acier, une série de réactions se produisent. Avant de faire l'étude de ces réactions, il peut être intéressant de comprendre les réactions entre le Fe-Zn et le Fe-Zn-Al.

#### 1.3.1 **Système Fe-Zn**

Le système Fe-Zn (Figure 1.3) a fait l'objet de plusieurs études. La portion riche en zinc fut modifiée de nombreuses fois (Bastin *et al.*, 1977). Le diagramme d'équilibre qui, jusqu'à aujourd'hui, est le moins contesté fut présenté par Kubaschewski (1982).

Dans la portion riche en zinc, présentée à la figure 1.4, il est possible d'observer la formation des différentes phases. Pour un temps d'immersion suffisant, il devrait y avoir formation dans l'ordre, de la phase zeta ( $\zeta$ ), delta ( $\delta$ ), gamma<sub>1</sub> ( $\Gamma_1$ ), puis gamma ( $\Gamma$ ). Il est

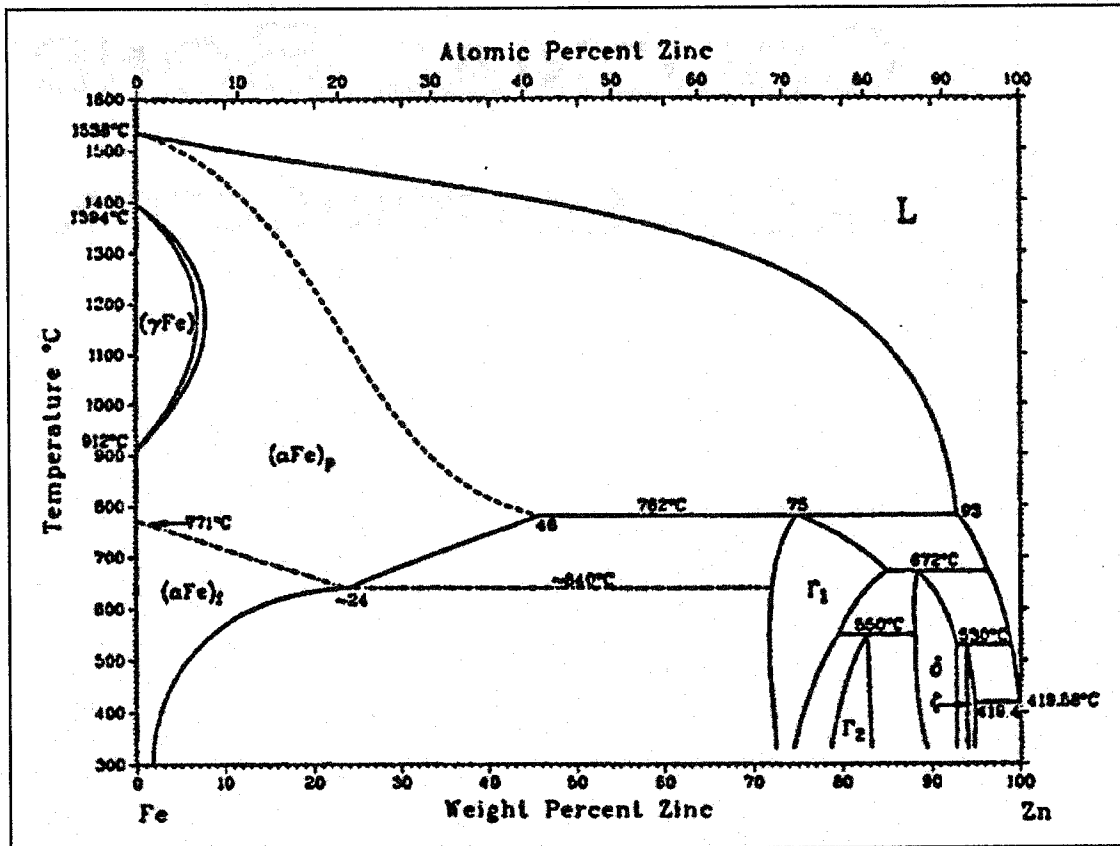


Figure 1.3 Diagramme d'équilibre Fe-Zn (Kubaschewski, 1982)

possible d'observer sur d'anciens diagrammes d'équilibre, deux types de  $\delta$ , soit le  $\delta_k$  (compacte) et le  $\delta_p$  (palissade). Les études de Bastin *et al.* (1977) ont démontré, à l'aide de clichés de diffraction rayons-x, que la différence entre ces phases n'étaient que morphologique.

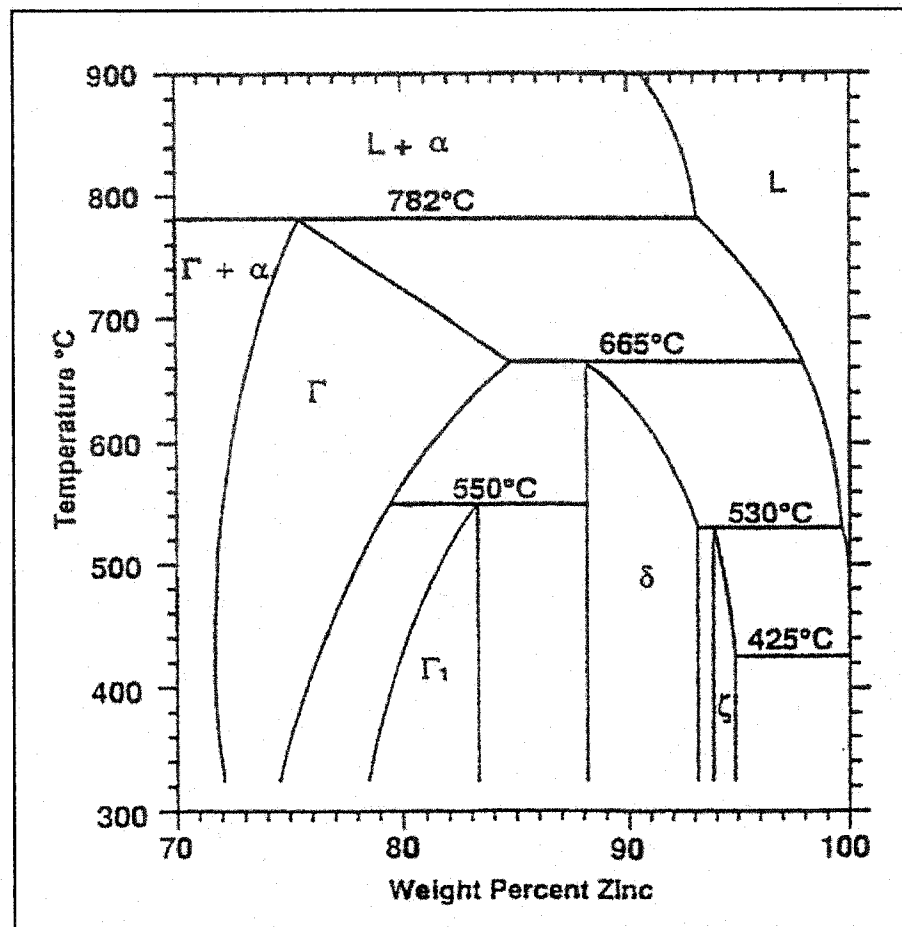


Figure 1.4 Portion riche en zinc, du diagramme d'équilibre Fe-Zn (Kubaschewski, 1982).

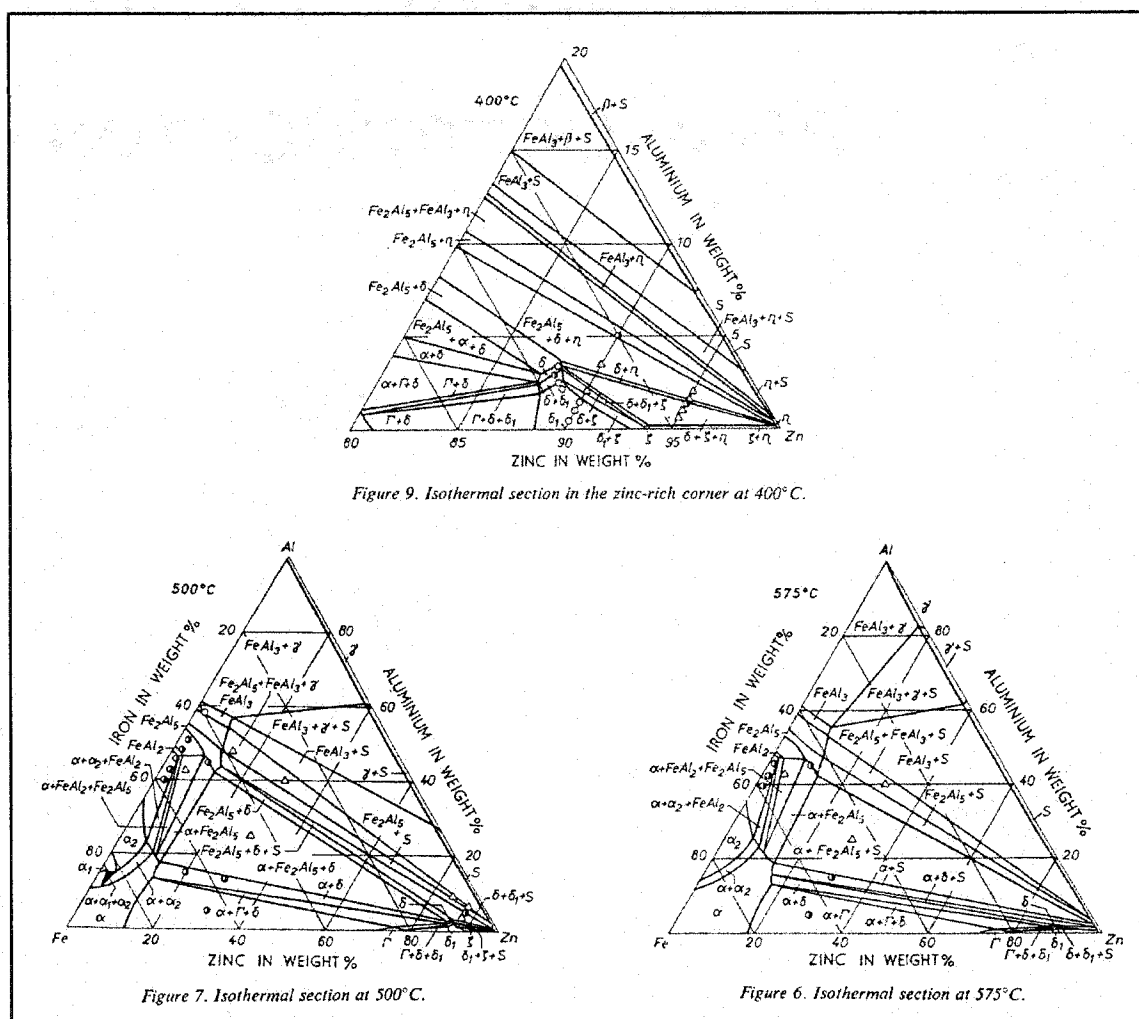
Le tableau suivant présente une brève description de chacun des intermétalliques Fe-Zn mentionnés précédemment.

**Tableau 1.1 Description générale des intermétalliques Fe-Zn.**

<i>Phase</i>	<i>Stoechiométrie</i>	<i>Struct. cristal.</i>	<i>Description</i>
Zeta ( $\zeta$ )	$\text{FeZn}_{13}$	Monoclinique $a = 1.0880 \text{ nm}$ $b = 0.7661 \text{ nm}$ $c = 0.5079 \text{ nm}$ $\beta = 100.825^\circ$	La phase $\zeta$ à un domaine de concentrations entre 5-6%poids, et est formée suite à une réaction péritectique entre la phase $\delta$ et le zinc liquide ( $530 \pm 10^\circ\text{C}$ ).
Delta ( $\delta$ )	$\text{FeZn}_{10}$	Hexagonal $a = 1.283 \text{ nm}$ $b = 5.772 \text{ nm}$	La phase $\delta$ à un domaine de concentrations entre 7.0-11.5%poids, et est formée suite à une réaction péritectique entre la phase $\Gamma$ et le zinc liquide ( $665^\circ\text{C}$ ).
Gamma <sub>1</sub> ( $\Gamma_1$ )	$\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$	CFC $a = 1.798 \text{ nm}$	La phase $\Gamma_1$ à un domaine de concentrations entre 17-19.5%poids, et est formée suite à une réaction péritectoïde entre la phase $\Gamma$ et la phase $\delta$ ( $550 \pm 10^\circ\text{C}$ ).
Gamma ( $\Gamma$ )	$\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$	CC $a = 0.898 \text{ nm}$	La phase $\Gamma$ à un domaine de concentrations entre 23.5-28.0%poids, et est formée suite à une réaction péritectique entre la phase $\alpha$ Fe et la phase zinc liquide ( $782^\circ\text{C}$ ).

### 1.3.2 Système Fe-Zn-Al

La première étude couvrant entièrement le système Fe-Al-Zn fut réalisée par Köster et Gödecke (1970). Une étude conjuguant les techniques d'analyse par microsonde, par diffraction des rayons-x et analyse thermique différentielle conduisit à la construction d'isothermes de  $400^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  et  $575^\circ\text{C}$ . La technique expérimentale consiste à maintenir un mélange de poudres fines de Fe, Al et Zn à une température désirée. Les isothermes de  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  et  $575^\circ\text{C}$  sont présentés à la figure 1.5.



**Figure 1.5 Isothermes de 400°C, 500°C et 575°C (Köster et Gödecke, 1970)**



l'attention de plusieurs chercheurs. Ainsi, de nombreuses études portant sur la zone riche en zinc du diagramme ternaire, particulièrement sur la solubilité du zinc dans les composés intermétalliques de Fe-Al et du Fe dans le zinc en fusion, ont été effectuées.

L'étude réalisée par Perrot et *al.* (1992) a porté sur les caractéristiques stables et métastables de l'équilibre du diagramme ternaire Fe-Al-Zn à 450°C. Ainsi, ils ont observé que pour un temps d'immersion inférieur à 30 minutes (métastable), dans le bain de Zn(Al), les bornes du domaine de stabilité de la phase  $\delta$  et  $\Gamma$  étaient beaucoup plus grandes que celles observées par Urednicek et Kirkaldy (1987). De plus, pour les composés  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  et  $\text{FeAl}_3$ , il a été démontré que la solubilité du Zn, pour des conditions métastables étaient respectivement de 22.87%poids et 13.92%poids. Observation qui fut confirmée par Chen (1990), qui pour un composé de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  obtenait une solubilité du Zn de 21.0%poids. Par contre, la solubilité du Zn dans le composé de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  obtenu pour une immersion de plus de 1000 heures (stable) est de 18,71%poids (Perrot et *al.*, 1992), 14%poids (Urednicek et Kirkaldy, 1987). Il est à noter que les seuls composés ternaires Al-Fe-Zn à l'équilibre ayant été observés, le furent pour des temps d'immersion longs, soit des temps supérieurs à 1000 heures (Perrot et *al.*, 1992).

Perrot et *al.* (1992) ont observé qu'ils pouvaient exister un état métastable, pour un temps de maintien < 2 minutes, bien différent de celui observé pour un temps d'immersion < 30 minutes. En effet, ils ont observé une phase dont le contenu en Zn était supérieur à celui obtenu pour le composé  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  à l'état métastable. Présente pour des temps de maintien < 2 minutes, cette phase correspond à du  $\text{ZnFeAl}_3$ . Il est alors suggéré que cette phase transitoire se transforme en  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  saturé en zinc. Des observations similaires furent réalisées par Ghuman et Goldstein (1971).

## 1.4 RÉACTIONS PRÉSENTES LORS DE LA GALVANISATION

### 1.4.1 Réactions observées dans un bain de zinc contenant de l'aluminium

#### 1.4.1.1 Inhibition de la formation d'intermétalliques Fe-Zn

L'inhibition temporaire de la formation d'intermétalliques Fe-Zn, lors de l'immersion d'une tôle dans un bain de galvanisation, s'explique par la formation d'une couche continue à l'équilibre avec le bain de zinc. La formation de phases zeta, delta ou  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  dépend du pourcentage d'Al ajouté au bain de zinc (Figure 1.6).

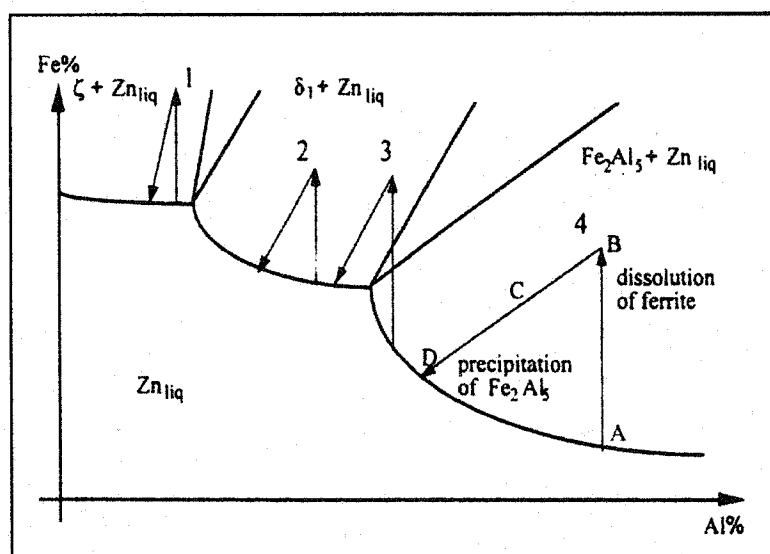


Figure 1.6 Influence du pourcentage d'Al ajouté au bain de zinc (Leprêtre *et al.*, 1998)

Ainsi, il a été observé que le pourcentage minimum d'Al nécessaire à l'inhibition complète de la formation d'intermétalliques se situait autour de 0.15%poids à 450°C (Tang et Adams, 1994; Hertveldt *et al.*, 1998).

Le tableau ci-dessous résume les microstructures observées à l'interface Fe-Zn de tôles galvanisées, en fonction du pourcentage d'Al présent dans le bain de galvanisation (Tang, 1998).

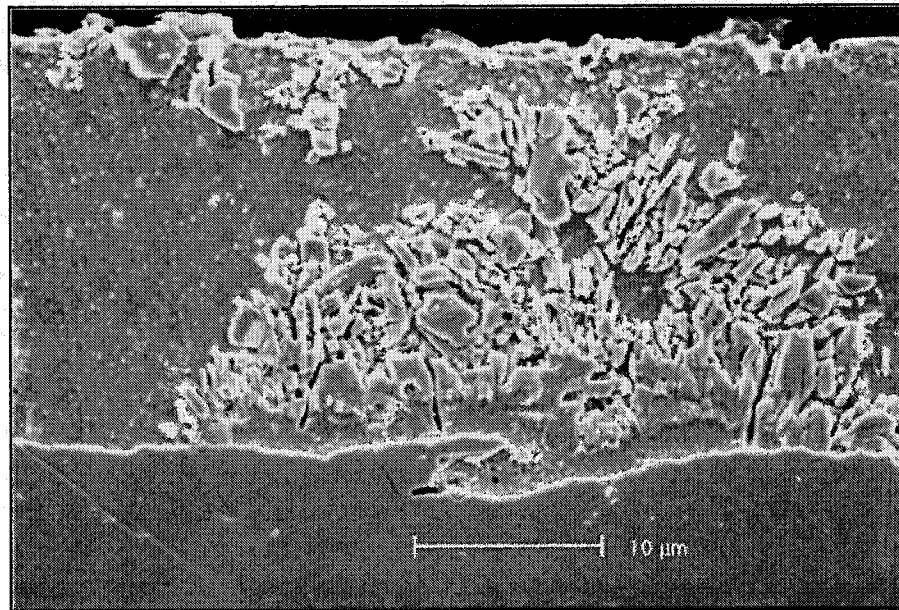
**Tableau 1.2 Intermétalliques présents à l'interface Fe-Zn, en fonction du %Al. (Tang, 1998)**

<i>Al% poids dans le bain de Zn</i>	<i>Composés à l'équilibre</i>	<i>Intermétalliques observés</i>	<i>Caractéristiques des couches</i>
< 0.100	$\zeta$	$\zeta / \delta / \Gamma' / \Gamma$	Continues
0.100-0.135	$\delta$	$\zeta / \delta / \Gamma' / \Gamma$	Manques présents
0.135-0.140	$\eta$	principalement $\zeta$	Discontinues
0.140-0.145	$\eta$	$\zeta + \eta$	$\zeta$ parsemée
0.145-0.150	$\eta$	principalement $\eta$	$\zeta$ pratiquement absente
> 0.150	$\eta$	$\eta$	Inhibition complète

Il existe plusieurs théories expliquant la formation et la croissance de cette couche. Selon Borzillo et Hahn (1969) la croissance de la couche d'inhibition suit une loi parabolique et est essentiellement contrôlée par un phénomène de diffusion. Une autre étude réalisée par Tang (1995) démontre que la formation de la couche d'inhibition s'effectuerait en deux étapes: 1) La première, associée à une prise en Al rapide à l'interface Fe-Zn, serait contrôlée par une germination continue de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , suivie par 2) une étape dont la croissance serait contrôlée par la diffusion. Ce qui limite le taux de prise en Al est la disponibilité de l'Al à l'interface Fe-Zn. Ainsi, après la formation initiale il y a un appauvrissement en Al à l'interface et la croissance de la couche d'inhibition est limitée par la diffusion de l'Al dans le zinc liquide.

#### *1.4.1.2 Bris d'inhibition*

Il existe plusieurs modèles traitant du bris de la couche d'inhibition. Ces modèles permettent d'expliquer la formation de zones alliées localement "outbursts" (Figure 1.7).



**Figure 1.7** Exemple de zone alliée localement (ZAL) (G: 2500x)

Un des modèles, basé sur la diffusion du zinc dans le volume et le long des joints de grains de la couche inhibitrice, a été initialement proposé par Hisamatsu (1989) (Figure 1.8). Il a été repris et complété par Guttman *et al.* en 1995. Ainsi, le zinc diffuse au travers la couche d'inhibition, et selon Hisamatsu (1989) cette diffusion se poursuit dans le substrat, favorisée par les joints de grains. La germination et l'expansion volumique des phases Fe-Zn, suite à l'obtention d'une concentration de Zn suffisante à l'interface Fe-Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, entraînent l'ouverture et la formation de fissures dans la couche d'inhibition. L'ouverture ainsi formée permet au zinc liquide d'entrer en contact avec le substrat, ce qui déclenche la formation d'intermétalliques Fe-Zn.

Guttman *et al.* (1995) ajoutent que les joints de grains de la couche d'inhibition jouent un rôle dans la diffusion du zinc. En effet, la désorientation entre les colonies adjacentes, correspondant aux joints de grains du substrat, accentue la diffusion du zinc (Figure 1.9). Ce phénomène est également observé pour les défauts présents dans la couche d'inhibition

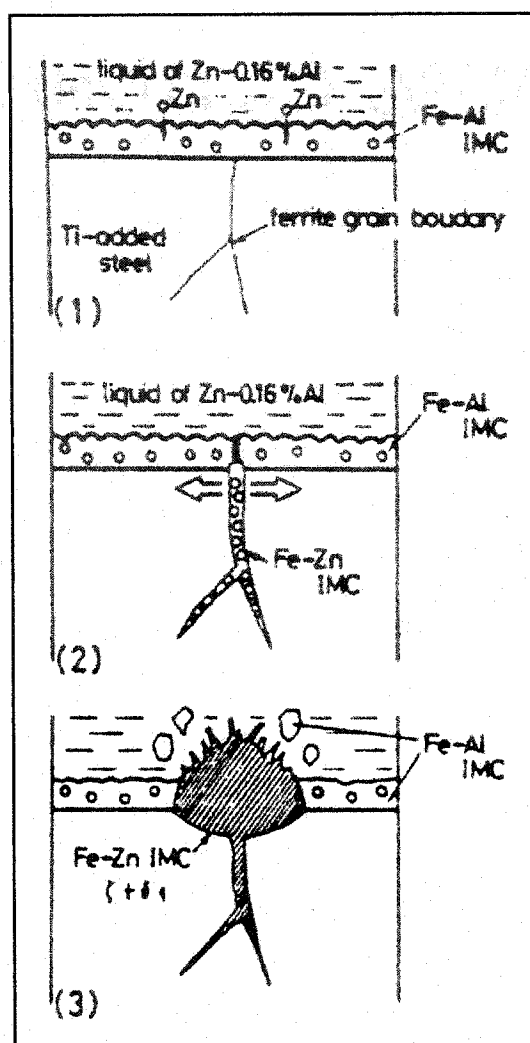


Figure 1.8 Modèle du bris d'inhibition (Hisamatsu, 1989)

tels: des oxydes, des nitrures, des carbures etc.. Ces observations furent confirmées par Zermout *et al.* (2001), qui au cours de leurs recherches purent observer l'influence des joints de grains sur la diffusion du zinc.

Dans une étude récente réalisée par Jordan et Marder (1998), un oxyde de fer a été utilisé pour simuler une couche d'inhibition, afin de vérifier le modèle proposées par Guttmann (1995). Dans cette expérience, un bain de zinc pur fut utilisé, pour éviter la formation d'une couche d'inhibition additionnelle. Dans un premier temps, il a été observé que

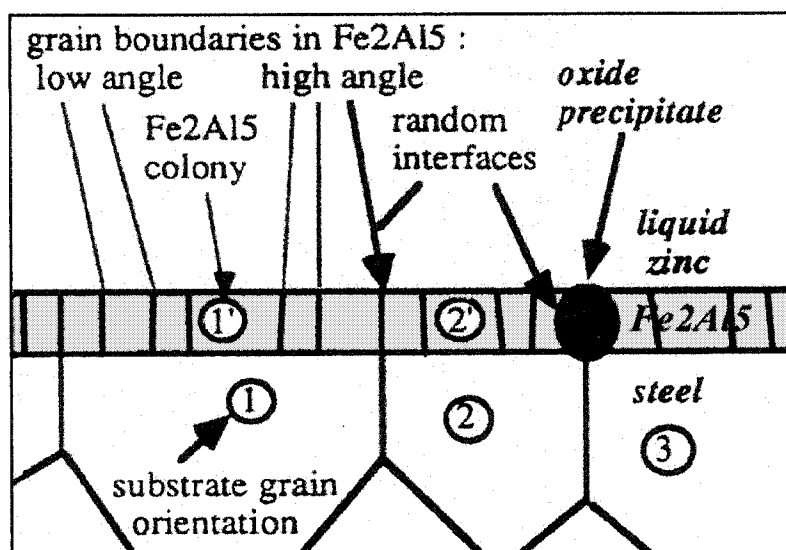


Figure 1.9 Modèle du bris d'inhibition (Guttman, 1995)

l'oxyde de fer agissait comme barrière à la diffusion du zinc. Par la suite, des ZAL se sont formées sous la couche d'oxyde, et ont fini par briser cette dernière (Figure 1.10). Les fissures et autres microdéfauts dans la couche d'oxyde permettent d'accélérer la diffusion du zinc, tels les joints de grains dans la couche d'inhibition ( $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ).

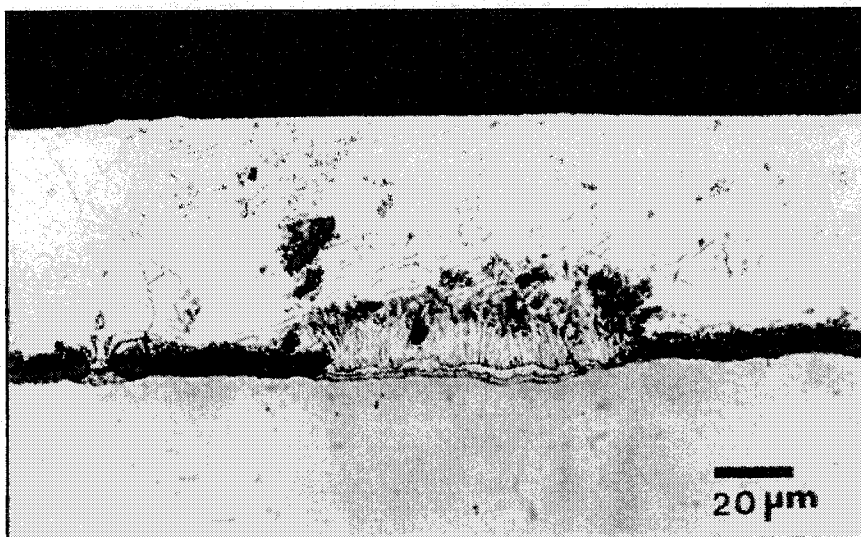


Figure 1.10 Formation de ZAL dans un bain de zinc pur, avec un oxyde de fer simulant la couche d'inhibition. (G: 500x) (Jordan et Marder, 1998)

### 1.4.1.3 Germination et croissance des phases Fe-Zn

Les modèles élaborés par différents auteurs, traitant de la formation des intermétalliques suite au bris d'inhibition, sont relativement semblables. En voici deux exemples:

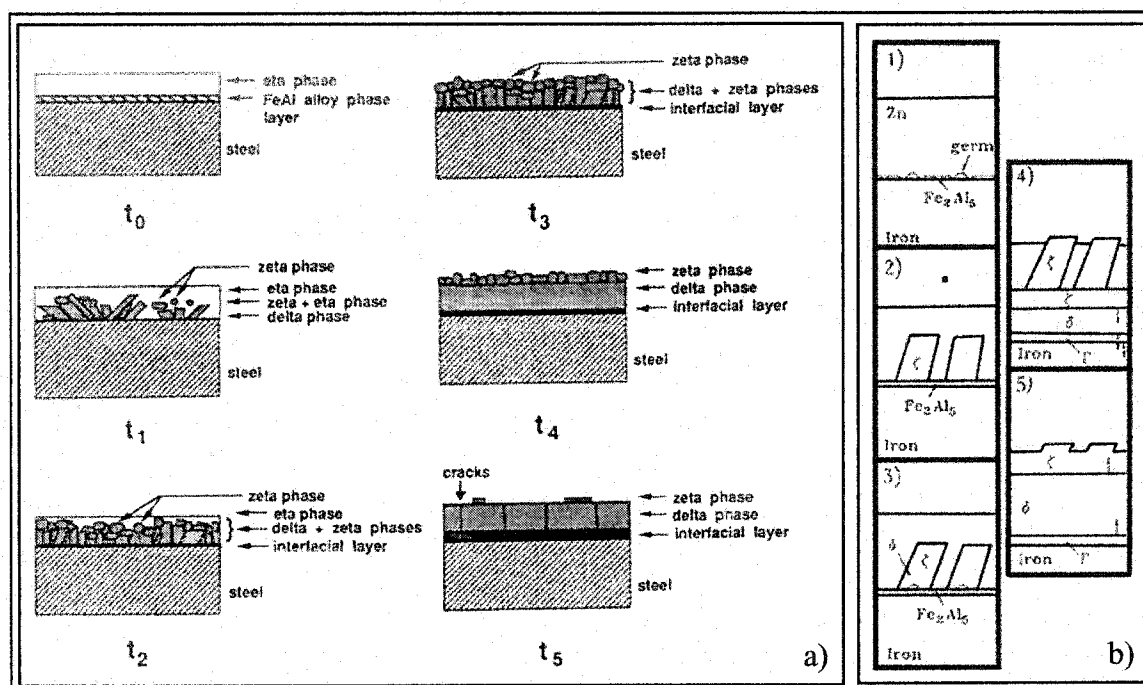


Figure 1.11 a) Modèle de Jordan et Marder (1993) : bain de Zn pur, b) Modèle de Simard *et al.* (1993) : bain contenant de Al.

Tel qu'il est possible de l'observer à la figure 1.11, la formation des intermétalliques se fait selon une séquence bien définie. Dans un premier temps, lorsque que le bain de galvanisation contient un certain pourcentage d'Al, il y a formation d'une couche d'inhibition Fe-Al. Par la suite, contrôlée par la diffusion au travers cette couche, il y a germination et croissance de grains de zeta. Comme il fut discuté précédemment, lorsqu'une concentration suffisante de zinc est atteinte à l'interface Fe-Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, l'expansion volumique des phases Fe-Zn (delta) entraîne le bris d'inhibition. Au moment où le zinc liquide entre en contact avec le fer, il y a formation d'une couche compacte de delta et de zeta. Finalement, la diffusion du Fe dans les couches intermétalliques permet

l'enrichissement en fer du revêtement, d'où la croissance des phases gamma et delta. Ces modèles décrivent l'évolution des phases intermétalliques Fe-Zn, pour des conditions idéales c'est-à-dire lorsque la formation de ZAL n'est pas favorisée.

## 1.5 NATURE ET MORPHOLOGIE DE LA COUCHE D'INTERFACE

### 1.5.1 Nature de la couche d'interface

Comme il fut traité précédemment, la première réaction à apparaître lors de la galvanisation dans un bain de Zn contenant de l'aluminium est la réaction entre le Fe et l'Al soit: la création d'une couche d'inhibition. Par la suite, les réactions à se produire sont fonction des conditions du procédé soient: la température du bain, le pourcentage d'aluminium dans le bain, la température de la tôle, sa composition etc.. L'efficacité de la couche d'inhibition dépend de son épaisseur et de son homogénéité.

En ce qui attrait à sa nature, il a souvent été observé que la couche d'inhibition se composait principalement de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  contenant un certain pourcentage de zinc en solution solide. Très tôt, les études portant sur la couche d'inhibition de Urednicek *et al.* (1973) ont révélé la présence de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  et de  $\text{FeAl}_3$ . Tandis que l'étude des répliques d'extraction au MET de Guttman *et al.* (1995) démontrait la seule présence de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  ayant un contenu en zinc élevé. Lin *et al.* (1995) identifièrent la composition de la couche d'inhibition comme étant du  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ .



Voici un tableau résumant les résultats obtenus et les méthodes d'analyse utilisées par les différents auteurs:

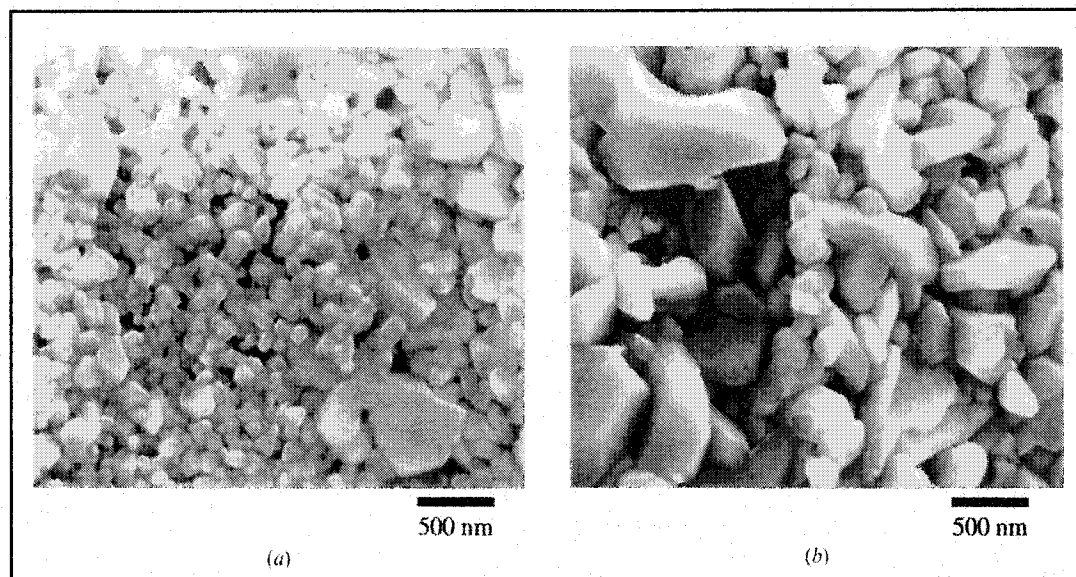
**Tableau 1.3 Identification de la composition de la couche d'inhibition**

<i>Auteur</i>	<i>Méthodes d'analyses</i>	<i>Caractérisation de la couche d'inhibition</i>
Uredniecek <i>et al.</i> (1973)	Diffraction des rayons-x (XRD), Microsonde (EPMA)	$\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , $\text{FeAl}_3$ , $\text{Fe}_2\text{Al}_{4.4}\text{Zn}_{0.6}$
Harvey <i>et al.</i> (1973)	Absorption atomique (AAS), XRD	$\text{Fe}_2\text{Al}_{5-x}\text{Zn}_x$ ou $x=0.5-0.8$ $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ structure
Fadel <i>et al.</i> (1992)	EPMA, XRD	$\text{Fe}_2\text{Al}_{5-x}\text{Zn}_x$ ou $x=0.8$
Tang <i>et al.</i> (1994)	Spectroscopie des rayons-x (EDS), XRD	$\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ 63 at%Al - 27 at%Fe - 10 at%Zn: $\text{Fe}_2\text{Al}_{4.67}\text{Zn}_{0.74}$
Guttman <i>et al.</i> (1995)	Microscopie électronique en transmission (MET)	$\text{Fe}_2\text{Al}_5$ Orthorhombique
Inagiki <i>et al.</i> (1995)	XRD	$\text{Fe}_2\text{Al}_5$
Lin <i>et al.</i> (1995)	MET	$\text{Fe}_2\text{Al}_5$ (Bain où Al=0.2%) $\text{FeAl}_3$ (Bain où Al=0.14%)
Nakamori <i>et al.</i> (1996)	XRD	$\text{Fe}_2\text{Al}_5$
McDevitt <i>et al.</i> (1997)	Microscopie électronique à balayage (MEB), MET, XRD	$\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , $\text{FeAl}_3$
Komatsu <i>et al.</i> (1998)	MET, EDS, XRD	$\text{Fe}_2\text{Al}_5$
Uchida <i>et al.</i> (1998)	MET, EDS, XRD	$\text{Fe}_2\text{Al}_5$ (Zn)
Gagné <i>et al.</i> (1998)	EDS, MET	$\text{Fe}_2\text{Al}_5$

### 1.5.2 Morphologie de la couche inhibitrice

Une étude réalisée par Baril *et al.* (1999), portant sur la morphologie de la couche riche en aluminium située à l'interface Fe-Zn, a démontré que la morphologie de la couche était liée au pourcentage Al contenu dans le bain de galvanisation. Comme Guttman *et al.* (1995), Baril *et al.* (1999) ont observé que pour un pourcentage près de 0.15% Al la

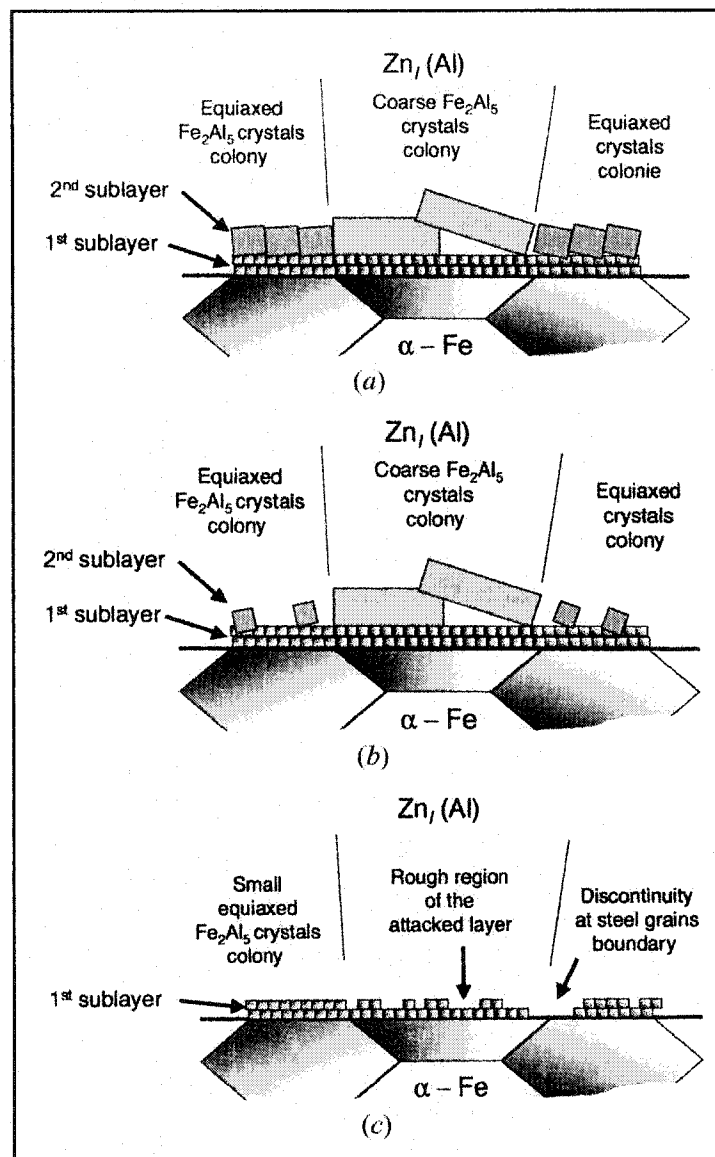
microstructure de la couche d'inhibition observée est composée de deux sous-couches dont la morphologie diffère. La première est formée de petits grains équiaxes (taille moyenne de 90 nm), tandis que celle en contact avec le zinc liquide est composée de grains dont la forme est allongées (taille variant de 100 à 1000 nm) (Figure 1.12).



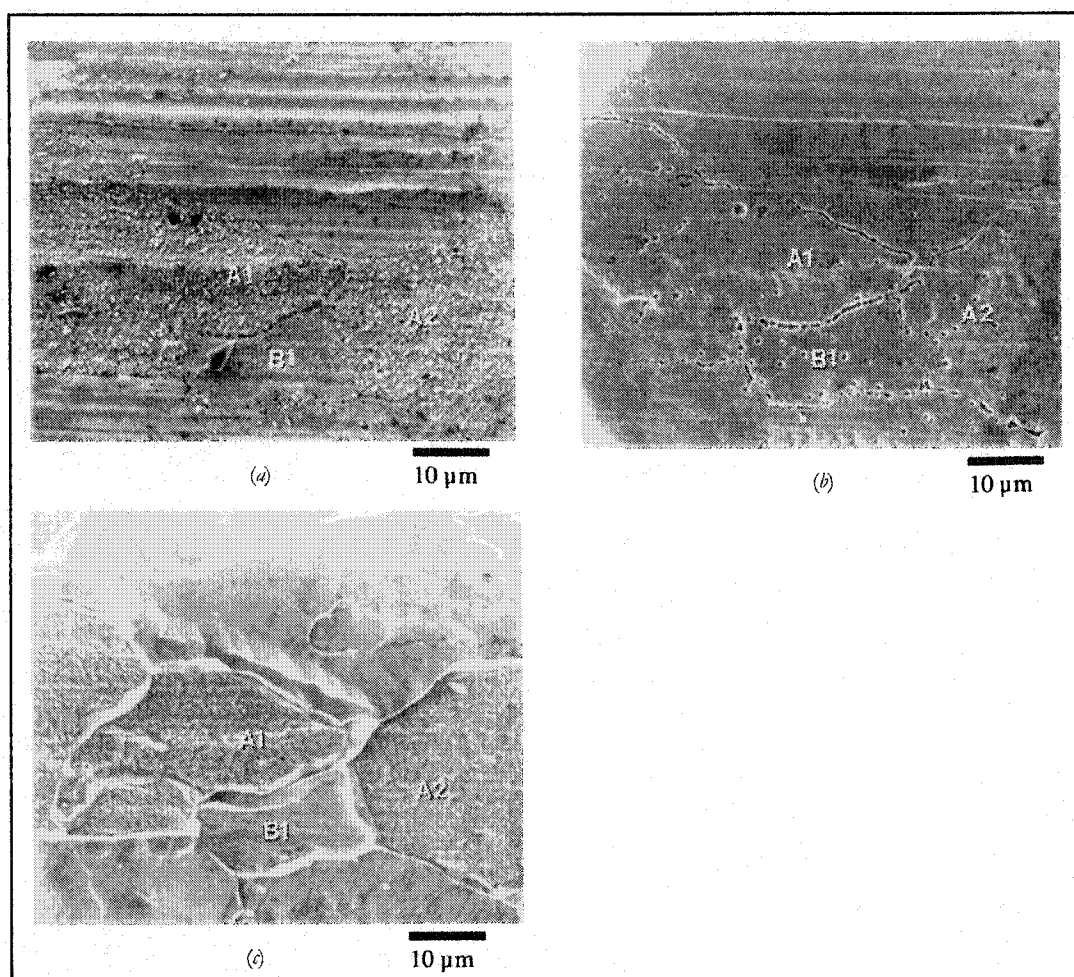
**Figure 1.12** Deux sous-couches composant la couche d'inhibition a) Petits grains équiaxes, b) Grains de forme allongée. (G: 20 000x) (Baril, 1999)

Pour un bain de galvanisation dont le contenu en Al est faible (inférieur à 0.15%poids Al), seulement une couche composée de petits grains équiaxes fut observée. Les résultats obtenus pour les différents ajouts d'Al dans les bains de galvanisation sont présentés à la figure 1.13.

Guttman *et al.* (1995) et Baril *et al.* (1999) ont également observés qu'il pouvait y avoir des colonies de grains démontrant une même orientation cristallographique. Cette orientation pouvant être reliée à l'orientation des grains du substrat, tel que présenté à la figure 1.14.



**Figure 1.13** Schématisation de la morphologie de la couche riche en aluminium, obtenue dans un bain contenant a) 0.18%, b) 0.16% et c) 0.13% à 0.10% poids d'Al. (Baril, 1999)



**Figure 1.14** Correspondance entre la morphologie de la couche d'inhibition et les grains du substrat  
a) Couche d'inhibition, b) Observation de la surface du substrat après dissolution de la  
couche d'inhibition et c) Observation de la surface de l'acier suite à une attaque au  
Nital. (G: 1000x) (Baril *et al.*, 1999)

## **CHAPITRE 2**

### **PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES**

---

Cette section portera sur la méthode élaborée afin d'étudier différents aspects métallurgiques de la galvanisation. Ainsi, les différentes techniques de préparation des échantillons y seront présentées, ainsi qu'une description du fonctionnement des appareils de caractérisation employés.

#### **2.1 MATRICE EXPÉRIMENTALE ADOPTÉE**

Les objectifs de ce projet de maîtrise sont d'étudier: (1) la composition de la couche inhibitrice pour diverses nuances d'acier; (2) la présence de manganèse et de silicium à l'interface fer-zinc; (3) la différence entre les aciers laminés à froid et laminés à chaud (LAC/LAF); (4) l'intérêt d'un système d'agitation sur le simulateur GI en ce qui concerne la morphologie, la composition et la texture de la couche d'intermétallique. Le but étant de confirmer que ce système permet de se rapprocher au mieux des caractéristiques des échantillons industriels.

L'ensemble des tôles galvanisées étudiées ont été produites en Belgique, à l'aide du simulateur de galvanisation d'Usinor. Les tableaux suivants présentent les compositions des aciers utilisés et leurs conditions d'élaboration:

Tableau 2.1 Conditions d'élaboration des aciers LAF.

Conditions d'élaboration	Chimie des aciers (% poids)		
	Code 1 (LAF)	Code 2 (LAF)	Code 3 (LAF)
<b>Recuit de cristallisation</b> Taux de chauffage : 20°C/sec. Température de maintien : 750°C Temps de maintien : 60 sec. Taux de refroidissement : 10°C/sec. Atmosphère : DP : -30°C ; H2 : 2.5-4% vol.	C : 0.026 Mn : 0.221 Si : 0.003 P : 0.009 S : 0.011 Al : 0.035 Cr : 0.016 Ni : 0.024 Cu : 0.010 As : 0.004 Sn : 0.001 Ti : 0 Nb : - B : - V : 0.001 Mo : 0.001 N <sub>2</sub> : 0.0028	C : 0.158 Mn : 1.388 Si : 0.417 P : 0.019 S : 0.006 Al : 0.029 Cr : 0.032 Ni : 0.032 Cu : 0.034 As : 0.007 Sn : 0.007 Ti : 0.004 Nb : 0.010 B : 0 V : 0.004 Mo : 0.002 N <sub>2</sub> : 0.0051	C : 0.120 Mn : 1.200 Si : 0.010 P : 0.015 S : 0.008 Al : 0.040 Cr : 0.020 Ni : 0.025 Cu : 0.015 As : - Sn : - Ti : - Nb : - B : - V : - Mo : - N <sub>2</sub> : 0.0045
<b>Bain de Zinc</b> Température : 460°C Contenu en Al : 0.20-0.25% poids Contenu en Pb : <0.005% poids Contenu en Fe : Proche de la saturation Température d'entrée : 470°C Temps d'immersion : 4 sec. Refroidissement : Azote Épaisseur de revêtement : 10µm/face			

Tableau 2.2 Conditions d'élaboration des aciers LAC.

Conditions d'élaboration	Chimie des aciers (% poids)		
	Code 7 (LAC)	Code 8 (LAC)	Code 9 (LAC)
<b>Recuit de cristallisation</b> Taux de chauffage : 20°C/sec. Température de maintien : 600°C Temps de maintien : 25 sec. Taux de refroidissement : 5°C/sec. Atmosphère : DP : -30°C ; H2 : 4-5% vol.	C : 0.040 Mn : 0.220 Si : 0.008 P : 0.013 S : 0.006 Al : 0.034 Cr : 0.015 Ni : 0.029 Cu : >0.025 As : - Sn : - Ti : - Nb : - B : >0.048 V : - Mo : - N <sub>2</sub> : 0.0038	C : 0.102 Mn : 1.163 Si : 0.006 P : 0.015 S : 0.007 Al : 0.021 Cr : 0.023 Ni : 0.024 Cu : 0.012 As : 0.008 Sn : 0.002 Ti : 0 Nb : 0.034 B : 0 V : 0.002 Mo : - N <sub>2</sub> : 0.0056	C : 0.127 Mn : 1.332 Si : 0.066 P : 0.016 S : 0.005 Al : 0.036 Cr : 0.025 Ni : 0.023 Cu : 0.014 As : 0.008 Sn : 0.002 Ti : 0.001 Nb : 0 B : 0 V : 0.002 Mo : - N <sub>2</sub> : 0.0052
<b>Bain de Zinc</b> Température : 490°C Contenu en Al : 0.18-0.20% poids Contenu en Pb : <0.005% poids Contenu en Fe : Proche de la saturation Température d'entrée : 490°C Temps d'immersion : 5 sec. Refroidissement : Azote Épaisseur de revêtement : 10µm/face			

Tableau 2.3 Conditions d'élaboration des aciers de la série DP 600.

Conditions d'élaboration	Chimie des aciers (% poids)		
	DP 600 (DI)(LAF)	DP 600 (DA)(LAF)	DP 600 (DSA)(LAF)
<b>Recuit de cristallisation</b> Taux de chauffage : 5°C/sec. Température de maintien : 820°C Temps de maintien : 66 sec. Taux de refroidissement : 10°C/sec. Atmosphère : DP : -30°C : H <sub>2</sub> : 5% vol.  <b>Bain de Zinc</b> Température : 460°C Contenu en Al : 0.30% poids Contenu en Pb : <0.005% poids Contenu en Fe : Saturation Température d'entrée : 465°C Temps d'immersion : 3 sec.  Refroidissement : Azote (460 à 100°C, 10°C/s.) Épaisseur de revêtement : 10µm/face  (D): Série; (S): Bain non agité; (SA) Bain agité; (I) Production industrielle	C: 0.120 Mn: 1.400 Si: 0.430 Cr: 0.170	C: 0.120 Mn: 1.400 Si: 0.430 Cr: 0.170	C: 0.120 Mn: 1.400 Si: 0.430 Cr: 0.170

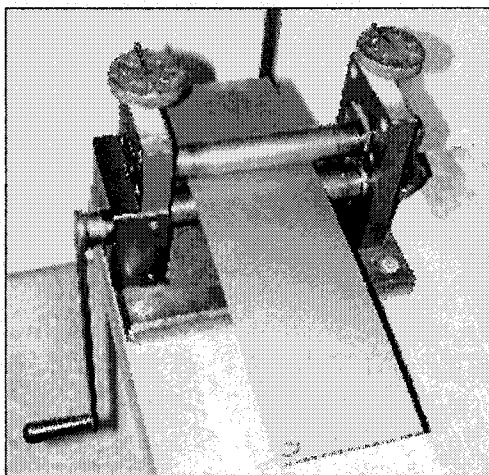
Il est ainsi possible d'étudier l'influence du manganèse sur les codes 3 et 9 et l'effet de l'ajout de silicium sur les codes 2 et 8, les codes 1 et 7 servant de référence. De plus, la comparaison entre les aciers laminés à chaud et les aciers laminés à froid peut être réalisée vue la similarité des compositions de certains codes (1 et 7; 2 et 9; 3 et 8).

## 2.2 SIMULATEUR DE GALVANISATION

### 2.2.1 Séquence de production des éprouvettes

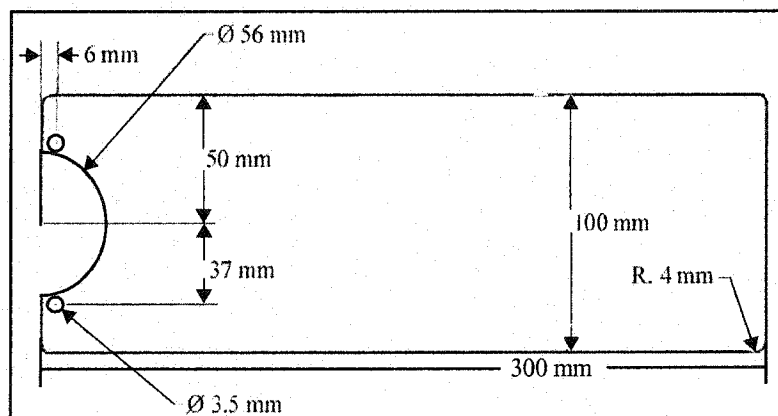
La préparation des éprouvettes, précédant leur galvanisation, s'effectue en six étapes: la découpe, le planage, le poinçonnage, le dégraissage, le décapage, puis la fixation des thermocouples.

La première étape, effectuée à l'*Atelier de Recherche et Développement de Cockerill-Sambre*, consiste à tailler des éprouvettes dont les dimensions sont 300 mm x 100 mm dans le sens du laminage. Le travail est réalisé à l'aide d'une cisaille *LVD de type HST 31/6*. Par la suite, si les éprouvettes ne sont pas parfaitement planes, leur rectitude est corrigée à l'aide d'une cintreuse (Figure 2.1).



**Figure 2.1** Cintreuse

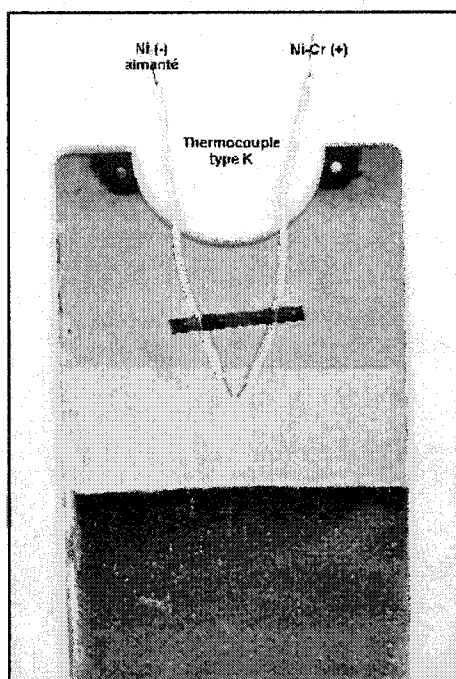
L'étape suivante consiste à percer les trous (Figure 2.2) qui permettront de fixer l'éprouvette à l'arbre de déplacement du simulateur, lors de la galvanisation.



**Figure 2.2** Poinçonnage



Le dégraissage des tôles s'effectue en deux temps: 1) un nettoyage dégraissant puis 2) un nettoyage à l'ultrason dans l'éther diéthylique. En ce qui concerne le décapage, il s'effectue sur les tôles LAC non décapées, dans une solution de 50gr/l de HCL + inhibiteur, à une température de 60°C. Cette étape doit être faite seulement 2 heures avant la galvanisation des tôles, afin d'augmenter la réactivité de la tôle. Finalement, il faut fixer les thermocouples à l'éprouvette (Figure 2.3). Ceux-ci permettront d'observer les courbes de température subies par la tôle lors de son traitement.



**Figure 2.3** Fixation des thermocouples sur la tôle.

### 2.2.2 Simulateur de galvanisation

Les échantillons utilisés dans le cadre de ce projet de maîtrise ont été produits dans le simulateur de galvanisation d'Usinor présenté à la figure 2.4.

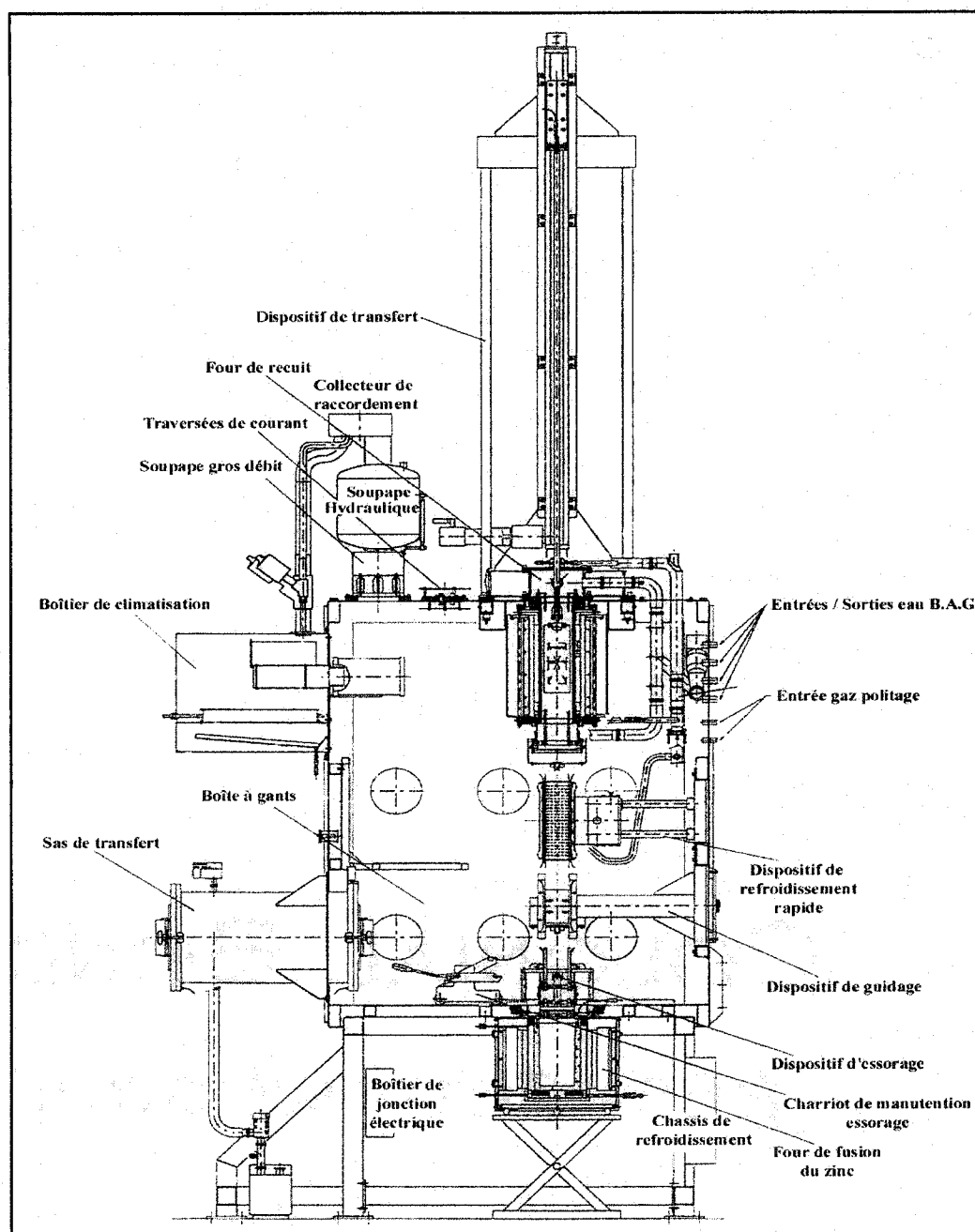


Figure 2.4 Schéma du simulateur de galvanisation du *Centre de Recherche et Développement de Cockerill-Sambre (CRDCS, document interne)*.

Ce simulateur permet de reproduire, le plus fidèlement possible, les conditions d'opération rencontrées dans une unité de galvanisation industrielle. Il est possible

d'effectuer la galvanisation des éprouvettes (figure 2.2) dans une atmosphère contrôlée, puisque l'ensemble des éléments du procédé sont situés à l'intérieur d'une chambre à gant. Fixée à l'arbre de déplacement, l'éprouvette passe rapidement (environ 3 m/s.) d'une zone du simulateur, à l'autre. Ainsi, une fois le chargement de l'éprouvette effectué elle subit, dans le four de recuit, un recuit de recristallisation et une réduction de ces oxydes de surface. Par la suite, dans l'atmosphère de la fournaise, l'éprouvette est refroidie jusqu'à l'obtention de la température requise pour l'entrée dans le bain de galvanisation. Le temps d'immersion de l'éprouvette varie en fonction des résultats désirés. À la sortie du bain, l'éprouvette est rapidement dirigée vers le dispositif d'essorage, où un fort débit d'azote pressurisé permet d'essuyer le surplus de zinc et de contrôler l'épaisseur du revêtement. Il est possible d'obtenir des revêtements galvanisés-alliés lorsque l'éprouvette retourne dans le four de recuit, afin de compléter le recuit d'alliage.

## **2.3 MÉTHODES DE PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS**

Afin de pouvoir utiliser les diverses techniques de caractérisation, telle la microscopie, une étape préalable s'impose: la préparation des échantillons. Il existe plusieurs techniques de préparation mettant en évidence différents aspects du revêtement des aciers galvanisés. Certaines méthodes révèlent la morphologie du revêtement, tandis que d'autres permettent l'identification de phases dont la composition chimique diffère.

### **2.3.1 Dissolution des revêtements**

La méthode de dissolution des revêtements permet l'évaluation de la composition moyenne et de l'épaisseur moyenne des phases, ainsi que de l'épaisseur du revêtement. Il est également possible, suite à chaque dissolution, d'observer la morphologie des phases non dissoutes. Cette technique a été utilisée avec succès et est décrite en détail dans les travaux de Baril (2000). La dissolution des revêtements consiste à dissoudre, à l'aide de différents solvants acides et d'inhibiteurs de corrosion, de façon sélective, certaines

phases du revêtement. Les solutions obtenues sont par la suite analysées par titration ou absorption atomique. La solution utilisée pour la dissolution complète du revêtement ou celle de la couche d'inhibition est la suivante: 10% vol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,5% vol. Acivol. Pour obtenir une dissolution partielle, c'est-à-dire une dissolution de la couche riche en zinc et des intermétalliques Fe/Zn, une solution d'acide nitrique fumant ( $\text{HNO}_3$  90% vol.) est utilisée. Dans le cadre de cette étude, une cellule de dissolution fut utilisée (Figure 2.5).

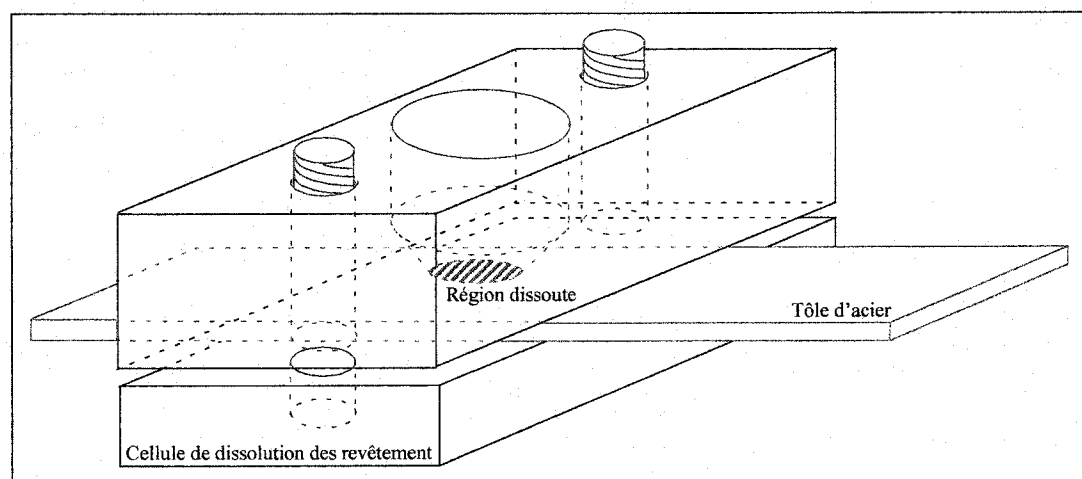
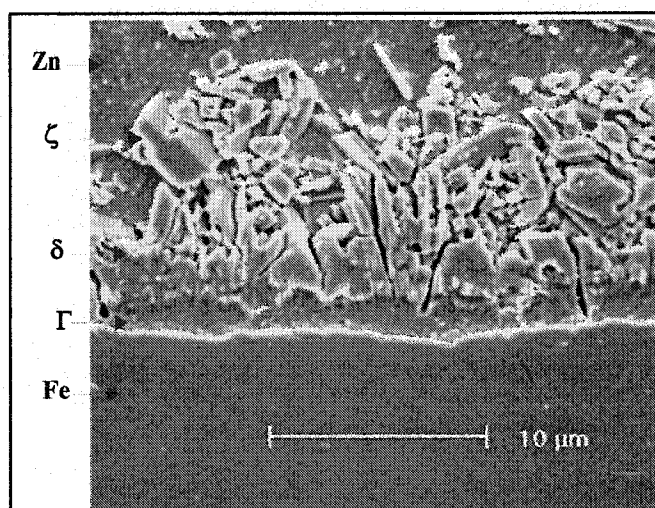


Figure 2.5 Cellule de dissolution des revêtements (Montage: Baril, 2000).

### 2.3.2 Préparation des coupes métallographiques

Une technique de préparation de coupes métallographiques permettant l'observation de la structure en coupe transversale du revêtement galvanisé, a été développée par Boutin (1997). Le revêtement galvanisé est composé de constituants microstructuraux en couches successives. Ainsi, pour les mettre en évidence, il faut tout d'abord prélever de la tôle galvanisée un échantillon, dont l'interface Fe-Zn est perpendiculaire à la direction de polissage. Plusieurs étapes de polissage successif permettront d'aplanir la surface puis d'éliminer les rayures introduites sur celle-ci. Vue la grande sensibilité, à l'humidité et à l'eau, du couple galvanique formé par le fer et le zinc, il devient nécessaire de réaliser le polissage final avec de l'huile.

Afin de faciliter l'observation des différentes phases présentes dans le revêtement, il existe un réactif d'attaque: Kilpatrick (1991). Ce dernier donne des colorations différentes aux composants du revêtement. Sa composition est la suivante: 25 ml solution d'acide picrique 4% + 25 ml solution d'acide nitrique 2% + 150 ml d'éthanol + quelques gouttes de zephryn chloride. Pour l'attaque de l'échantillon, on mélange 15 ml de cette solution, à 15 ml d'éthanol puis on immerge l'échantillon durant 5-15 secondes (Figure 2.6).



**Figure 2.6** 1) Composition du substrat: C:40; Mn:220; Si:8; P:13; S:6; Al:34; Cr: 15; Ni:29; Cu:>25; B:>48; N2:38. 2) Conditions de galvanisation: Point de rosé : -30°C; H2 : 4-5% vol.; T. du bain: 490°C; Al : 0.18-0.20% poids; Fe : Proche de la saturation; T. d'entrée : 490°C; Temps d'immersion : 5 sec.

### 2.3.3 Préparation de lames minces

De nombreuses méthodes de préparation de lames minces, observables au microscope électronique en transmission, existent. Deux d'entre elles furent retenues pour la préparation des lames minces d'acier galvanisé. La première est l'ultramicrotomie et la seconde l'amincissement par faisceau ionique focalisé. Les échantillons obtenus à l'aide de ces deux techniques furent utilisés pour la caractérisation de la composition chimique et de la structure cristallographique de la couche d'inhibition.

### 2.3.3.1 Ultramicrotomie

L'ultramicrotomie est une technique consistant à couper de très minces tranches d'un échantillon donné, afin qu'elles soient transparentes au faisceau d'électrons d'un microscope électronique en transmission (MET). Lors d'une étude réalisée en 1995, M. Baretto, M. Veillette et M. L'Espérance ont observé l'effet de divers paramètres de coupe (angle du couteau, vitesse de coupe, médium de coupe, etc.) sur la qualité des lames minces d'acier galvanisé obtenues. Ce sont donc ces paramètres qui ont été utilisés pour l'obtention de coupes ultramicrotomiques dans le cadre de la présente étude, soient: des coupes à sec, une vitesse de coupe de 0,7 mm/sec. et un couteau de 55°. La technique qui a été employée est décrite en détail dans les travaux de Simard (1993) et Boutin(1997). Le travail a été effectué à l'aide d'un Ultramicrotome RMC MT-7.

### 2.3.3.2 Amincissement par faisceau ionique focalisé (*Focused Ion Beam - FIB*)

L'amincissement par FIB permet l'obtention de lames minces, sans déformation importante. Les échantillons ont été réalisés à l'aide d'un *FB-2000A de Hitachi*. Ci-dessous est présenté en détail la technique de préparation utilisée. Le principe de base du FIB est d'extraire d'un échantillon massif, dont les dimensions sont limitées par l'espace disponible sur le porte échantillon (taille maximale: 9,5 mm x 5 mm x 2,4 (h) mm), une tranche de matériel qui par la suite est amincie à l'aide d'un faisceau de gallium.

Ainsi, la première étape de la préparation de la lame mince consiste en l'insertion, puis l'ajustement de la hauteur eucentrique d'un échantillon massif, dans la chambre gardée sous vide du FIB. Par la suite, il s'agit de choisir une région définie de l'échantillon de base. Afin d'en conserver la surface intacte, elle est recouverte par une mince couche de tungstène (15  $\mu\text{m}$  x 3  $\mu\text{m}$  x 0,5 (h)  $\mu\text{m}$ ). (Figure 2.7)

Une fois la surface protégée, l'utilisation d'un faisceau de gallium permet la réalisation de différentes coupes, qui permettront de dégager une tranche de matériel (Figure 2.8). La

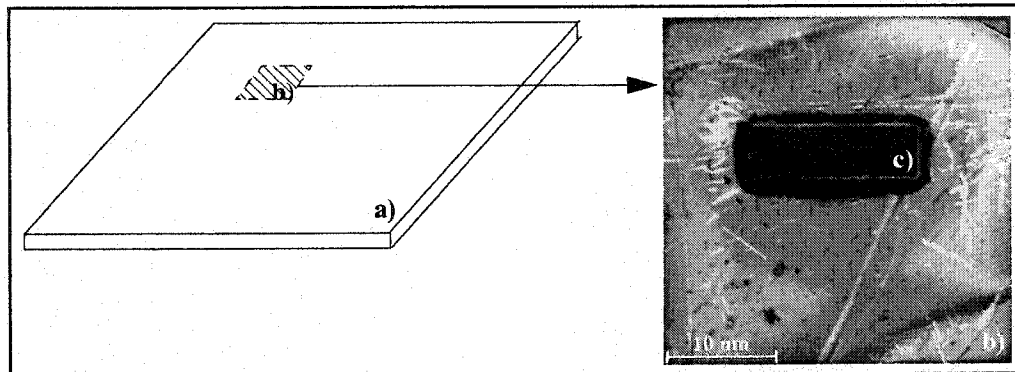


Figure 2.7 a) Échantillon de base; b) Région sélectionnée; c) Dépôt de tungstène.

première coupe en forme d'escalier est faite à l'avant du dépôt de W ( $15\text{ }\mu\text{m} \times 18\text{ }\mu\text{m} \times 60^\circ$ ). Deux coupes de la même dimension soit:  $3\text{ }\mu\text{m} \times 7\text{ }\mu\text{m} \times 18\text{ }\mu\text{m}$  sont effectuées de part et d'autre du dépôt, une coupe est réalisée à l'arrière ( $15\text{ }\mu\text{m} \times 3\text{ }\mu\text{m} \times 18\text{ }\mu\text{m}$ ), puis une dernière coupe sert à dégager le dessous de l'échantillon. Celle-ci est faite suite à une inclinaison de  $45^\circ$  de l'échantillon.

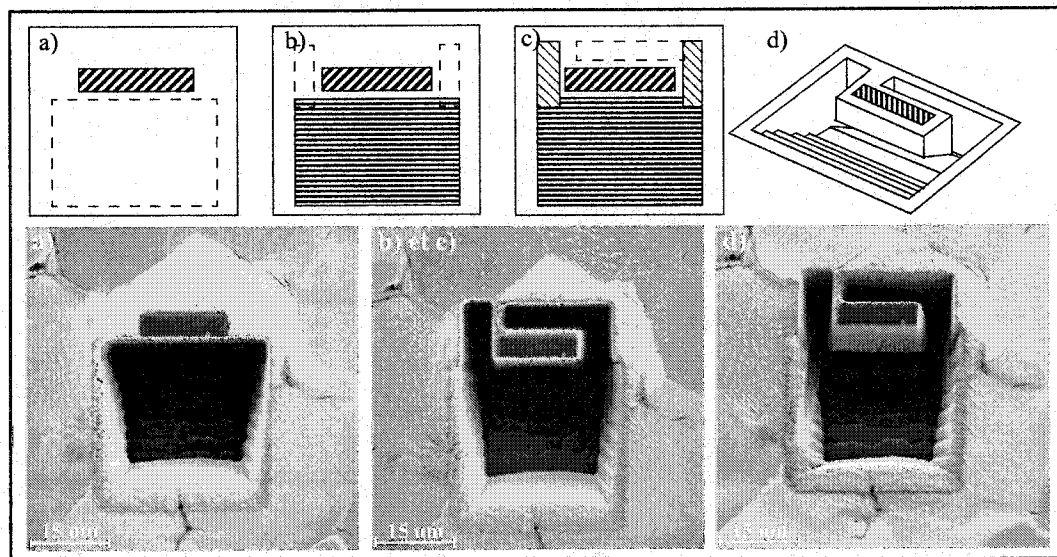
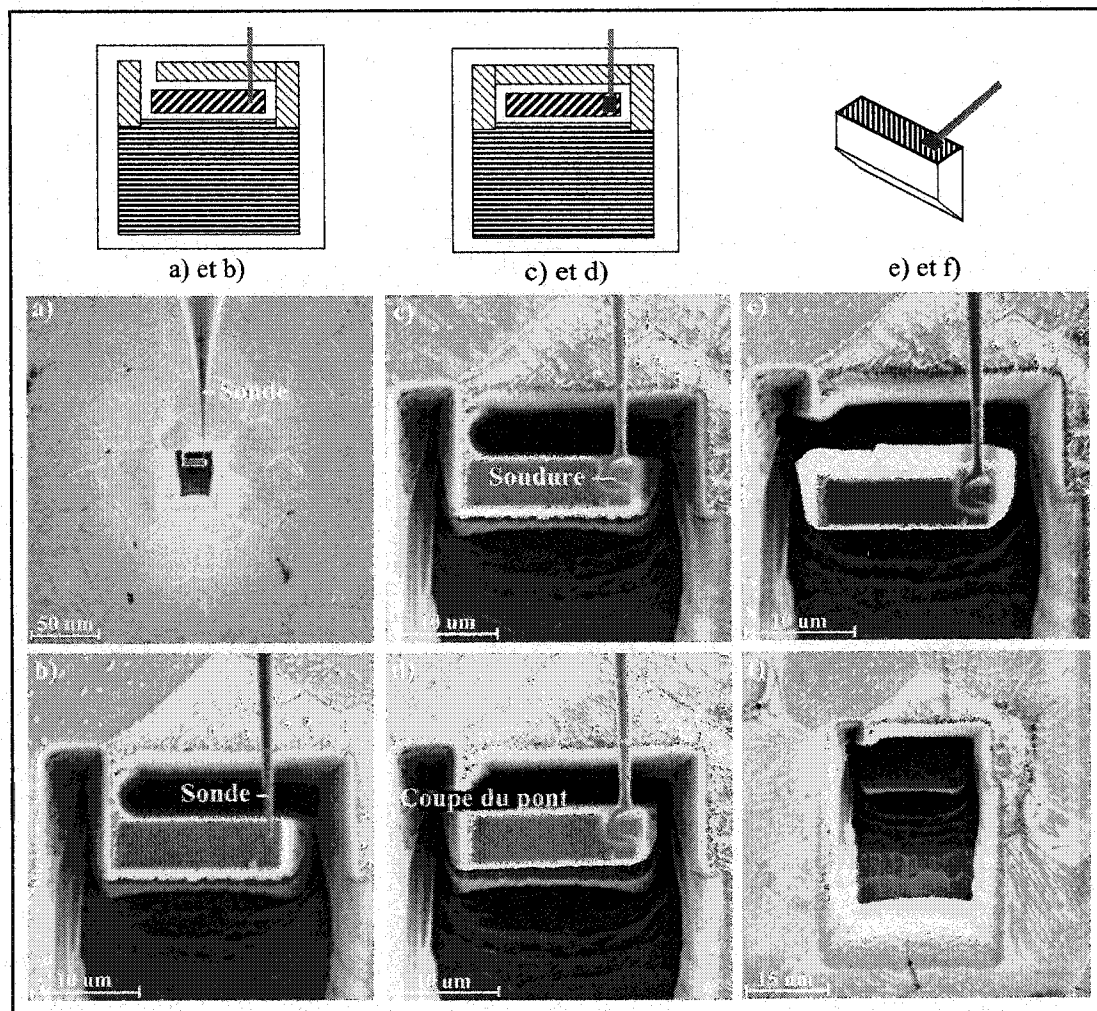


Figure 2.8 a) Coupe en forme d'escalier; b) Coupe à gauche et à droite du dépôt de W; c) Coupe à l'arrière du dépôt; d) Coupe sous l'échantillon, à  $45^\circ$ ;

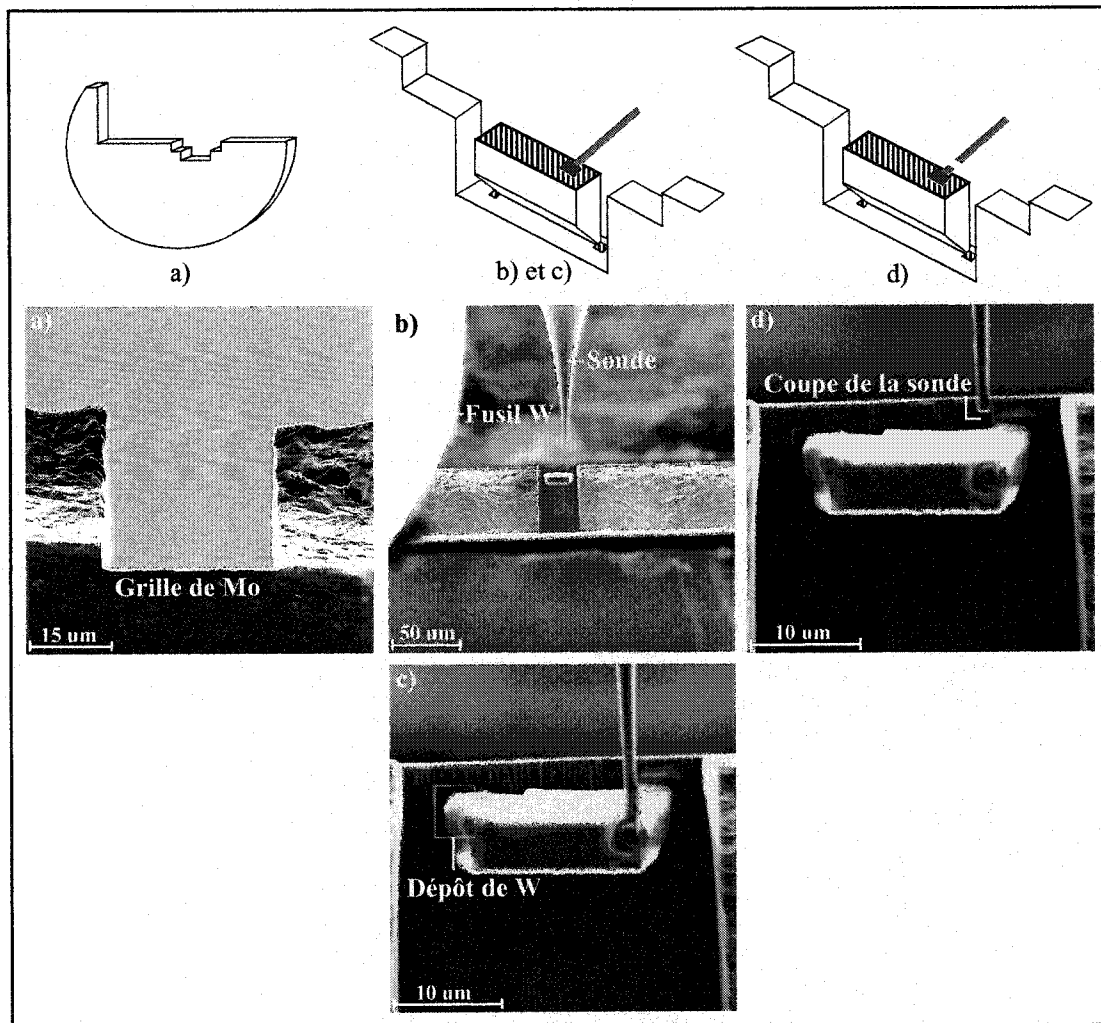
Une fois les coupes de dégagement réalisées, l'échantillon n'est rattaché que par un pont au spécimen massif. Il s'agit maintenant de souder la microsonde sur l'échantillon à l'aide d'un dépôt de W, couper le pont à l'aide du faisceau de gallium, puis extraire la tranche de l'échantillon massif (Figure 2.9). Cette dernière sera ultérieurement amincie.



**Figure 2.9** a) et b) Insertion de la microsonde; c) Soudage de la microsonde; d) Coupe du pont; e) Extraction de l'échantillon; f) Emplacement de l'échantillon prélevé.

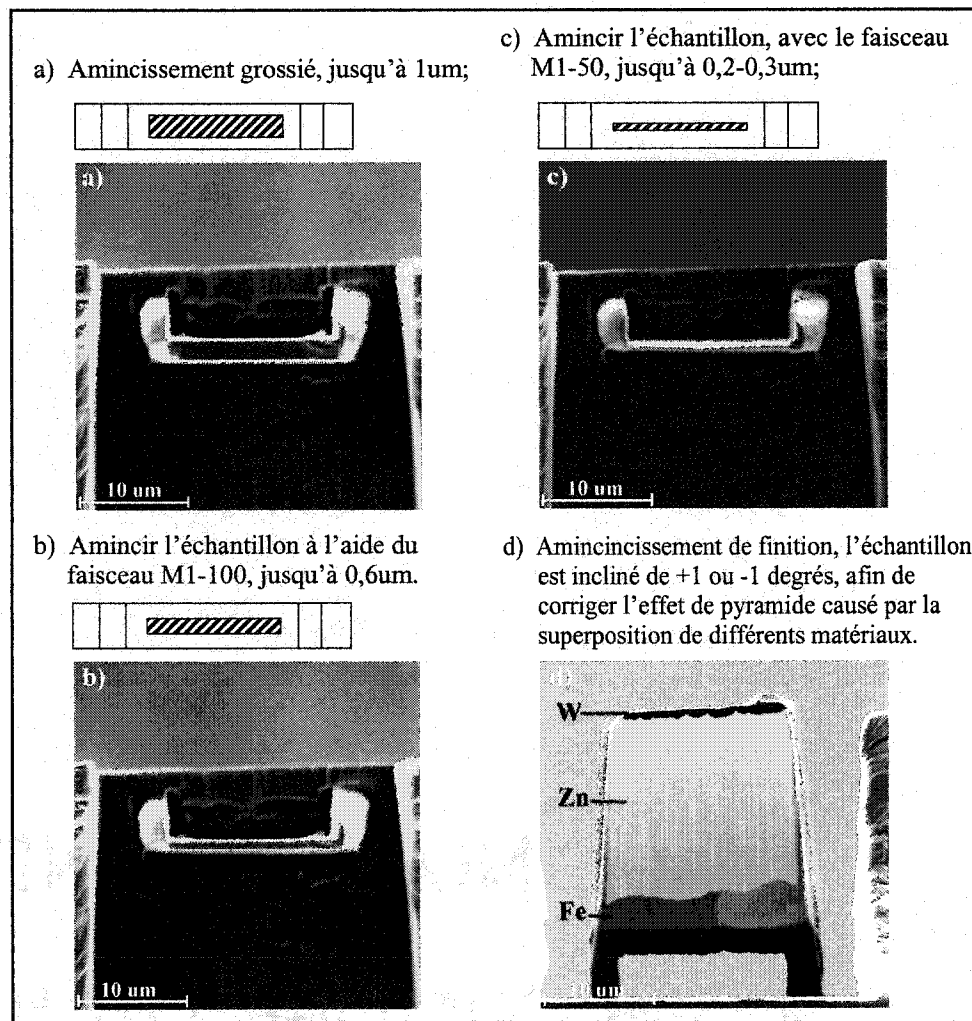
Afin d'amincir la tranche obtenue suite aux diverses coupes, il faut tout d'abord la souder à une grille de molybdène (Figure 2.10).





**Figure 2.10** a) Grille de molybdène; b) Vue d'ensemble du fusil, de la grille et de la microsonde; c) Soudage de la tranche sur la grille; d) Coupe de la microsonde;

Il existe différents types de grille, celle de molybdène a été choisie pour que l'élément qui la compose ne nuise pas aux analyses chimiques effectuées ultérieurement au MET. Le soudage de l'échantillon et son amincissement sont deux étapes critiques qui demandent de l'expérience. Plus la tranche devient mince, plus il est risqué de la percer avec le faisceau de gallium, c'est pourquoi on utilise des faisceaux de moins en moins puissants (Figure 2.11).



**Figure 2.11 Amincissement final en quatre étapes: a) Amincissement jusqu'à 1µm, b) jusqu'à 0.6 µm, c) jusqu'à 0.2-0.3 µm puis d) amincissement avec inclinaison.**

On peut faire varier la puissance du faisceau de deux façons: à l'aide des diaphragmes de l'objective et avec les lentilles condensatrices (Figure 2.12). Les diaphragmes permettent de faire varier la taille du faisceau (500, 200, 100, et 50 nm), tandis que les lentilles condensatrices changent sa convergence (M1 et M0).

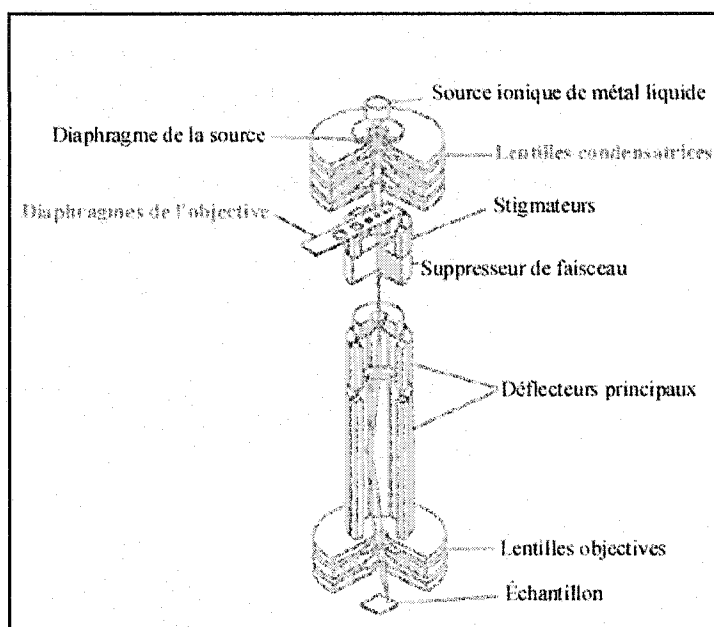


Figure 2.12 Configuration de la colonne du FIB (FB-2000A Product Description, 2001)

## 2.4 MÉTHODES DE CARACTÉRISATION ET DE QUANTIFICATION

### 2.4.1 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est un appareil permettant la caractérisation microstructurale et chimique de matériaux. Il offre une résolution en imagerie de 5-10 nm, et la possibilité de travailler à basses tensions d'accélération. Le *JMS-840* est équipé d'un spectromètre rayons-x (EDS) pouvant détecter les éléments légers tels le bore, le carbone, l'azote et l'oxygène. Le microscope *FEG-SEM S-4700 Hitachi*, grâce à son canon à effet de champ, permet l'obtention d'une plus grande résolution soit 5 nm. L'utilisation de ces deux microscopes a servi à l'étude de la morphologie de la couche d'interface.

## 2.4.2 Microscope électronique en transmission (MET)

La majorité des observations réalisées dans ce projet de maîtrise ont été complétées en microscopie électronique en transmission, à l'aide du microscope *Philips CM-30*. Permettant l'imagerie en fond clair, fond sombre et mode diffraction électronique, la spectroscopie des rayons-x puis la spectroscopie des électrons transmis, le MET est un des moyens de caractérisation les plus complets. Ce microscope utilise un canon de type  $\text{LaB}_6$ , fonctionne à une tension d'accélération de 300 KeV et peut atteindre une résolution spatiale de 0.14 nm (en mode haute résolution).

## 2.4.3 Spectrométrie des rayons-x (EDS) en microscopie en transmission

Le spectromètre des rayons-x associé au système d'acquisition permet d'effectuer l'acquisition et la quantification de spectres ponctuels et de profils de concentration. Dans le cadre de ce projet, la méthode de Cliff-Lorimer a été utilisée pour quantifier la composition chimique du volume échantillonné. L'étude du critère de la lame mince a été réalisée afin de déterminer si les facteurs d'absorption et de fluorescence pouvaient être négligés dans ce calcul. De plus, lors de l'acquisition des spectres, diverses considérations géométriques ont suscité de l'intérêt. Il en sera question ultérieurement.

### 2.4.3.1 Critère de la lame mince

Le critère de la lame mince lorsqu'il est respecté, c'est-à-dire lorsque l'absorption est inférieure à 3%, permet de négliger les facteurs de correction liés à l'absorption et à la fluorescence (équation 2.1).

$$I/(I_0) = e^{((\mu/\rho) \cdot \rho t)} = 0,97 \quad (2.1)$$

où  $I$  est l'intensité transmise,  $I_0$  est l'intensité du faisceau incident,  $\mu/\rho$  le coefficient d'absorption massique,  $\rho$  la densité et  $t$  le trajet parcouru par les rayons-x. Théoriquement, si le critère de la lame mince est respecté les épaisseurs expérimentales devraient être inférieures aux épaisseurs critiques calculées. Pour le vérifier, il faut déterminer l'épaisseur des lames minces pour tous les points d'analyse. Ainsi, bien que la composition chimique exacte de la couche d'inhibition soit inconnue, il faut trouver un moyen d'en évaluer l'épaisseur. L'évaluation de ces épaisseurs s'effectue en trois temps.

Dans un premier temps, à l'aide de la méthode d'illumination convergente, l'épaisseur du fer et du zinc est déterminée en des endroits suffisamment épais de la lame mince. En combinant ces épaisseurs à des spectres obtenus par spectrométrie des électrons transmis (EELS), mesurés au même endroit, il est possible d'extraire le libre parcours moyen du fer et du zinc pour les différentes nuances d'acier étudiées.

Dans un deuxième temps, l'acquisition de spectres EELS est faite dans le fer et le zinc, situés de part et d'autre de la couche riche en Al. Connaissant le libre parcours moyen de ces éléments, il sera possible d'en déterminer l'épaisseur.

Finalement, si les valeurs des épaisseurs du fer et du zinc sont semblables, il suffit d'interpoler entre le fer et le zinc, l'épaisseur de la couche riche en Al.

Ainsi, il est possible de connaître l'épaisseur de la couche d'inhibition pour tous les points d'analyse, et de les comparer aux épaisseurs critiques d'absorption calculées.

#### 2.4.3.2 Facteur de Cliff-Lorimer

Afin de quantifier les analyses chimiques (EDS) obtenues sur les échantillons de composition inconnue il est nécessaire d'évaluer des facteurs  $K_{A-B}$  d'échantillons

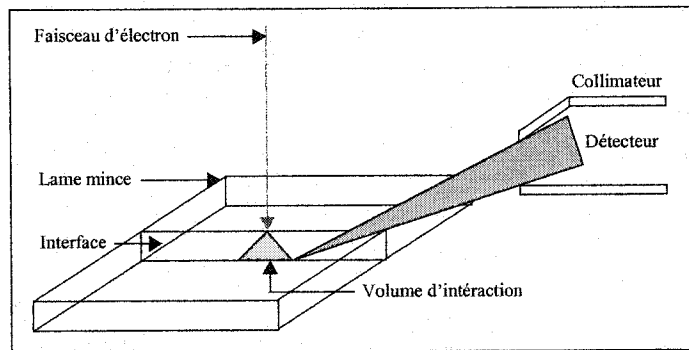
standards. Pour ce faire l'équation 2.2 est utilisée (pour un échantillon de composition connue).

$$\frac{C_A}{C_B} = K_{AB} \left( \frac{I_A}{I_B} \right) \quad (2.2)$$

où  $C_i$  est la concentration des éléments,  $K_{A-B}$  le facteur de Cliff-Lorimer et  $I_i$  l'intensité nette du pic des rayons-x de l'élément  $i$ . Bien entendu, l'acquisition des spectres des standards est réalisée dans les mêmes conditions ( $E_0$ , taille de faisceau, diaphragme de la lentille condensatrice, géométrie) que celles des échantillons inconnus. De plus, afin de s'assurer que l'efficacité de détection,  $\epsilon$ , soit la même pour l'échantillon inconnu et pour le standard, l'acquisition d'un spectre du standard fut effectuée au début et à la fin de chaque séance. Ainsi, en établissant un rapport de Fe/Al, il est possible de voir si l'efficacité de détection a varié.

#### 2.4.3.3 Considérations géométriques

Précédamment, il fut question de l'épaisseur de la lame et du critère de la lame mince. Dans le cas d'un profil de concentration, il existe d'autres considérations dont il faut tenir compte. En effet, il faut s'assurer de respecter un alignement particulier entre le détecteur EDS et l'interface observée. L'échantillon doit donc être placé de façon à ce que l'interface contienne l'axe du détecteur et, soit défini par ce même axe et le faisceau incident tel que présenté à la figure 2.13.



**Figure 2.13** Alignement correct de l'interface par rapport au détecteur et au faisceau incident.

De plus, pour optimiser le rapport signal/bruit de fond, l'angle d'élévation du détecteur doit être considéré. Ce dernier est défini par le plan de l'échantillon et l'axe du détecteur. Une autre considération géométrique est l'angle solide de collection des rayons-x,  $\Omega$ :

$$\Omega = \frac{A}{d^2} \sin \delta \quad (2.3)$$

A est la surface active de détecteur ( $\text{mm}^2$ ), d la distance entre le détecteur et l'échantillon (mm) et  $\delta$  l'angle entre le plan du détecteur et la ligne joignant le détecteur à l'échantillon. Pour les présentes expérimentations, l'angle de collection est d'environ 0,11 rad.

Finalement, il faut considérer l'élargissement du faisceau. En effet, il faut s'assurer que le faisceau reste contenu dans la région d'analyse, soit la couche d'inhibition. Il est possible de déterminer le diamètre initial du faisceau en établissant un graphique de l'évolution de la taille du faisceau en fonction du temps d'exposition. Nous pouvons en extraire, par extrapolation, le diamètre initial du faisceau, c'est-à-dire le diamètre du faisceau à un

temps d'exposition nul. Par la suite le calcul d'élargissement du faisceau peut se faire à l'aide de la formule 2.4.

$$b = 625 \cdot \frac{Z}{E_o} \cdot \sqrt{\frac{\rho}{A}} \cdot t^{\frac{3}{2}} \quad (2.4)$$

Z est le numéro atomique,  $E_o$  la tension d'accélération (eV), A le poids atomique (g/mol), t l'épaisseur de la lame mince (nm) et  $\rho$  la densité (g/cm<sup>3</sup>) (Joy et al., 1986). Ainsi, il est possible de connaître le diamètre du faisceau à la sortie de l'échantillon et voir s'il est entièrement inclus dans la zone d'intérêt.



## **CHAPITRE 3**

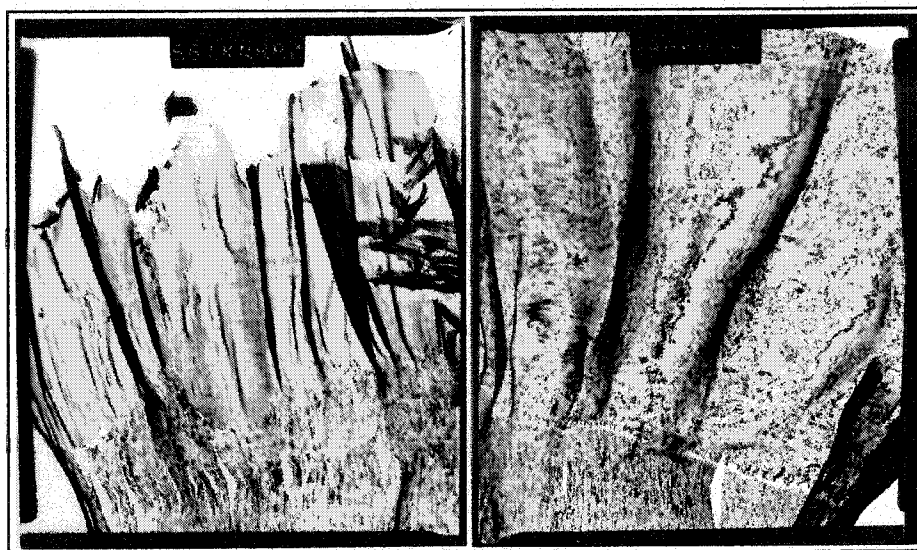
### **QUANTIFICATION DES RÉSULTATS**

---

#### **3.1 ÉVALUATION DES MÉTHODES DE PRÉPARATION DE LAMES MINCES**

##### **3.1.1 Ultramicrotomie**

Dans le cadre de ce projet, plusieurs lames minces ont été obtenues par ultramicrotomie. L'utilisation de ces lames pour l'étude cristallographique de la couche d'inhibition s'est avérée inefficace. En effet, la déformation induite dans ces lames minces, suite à la coupe mécanique de l'échantillon, n'a pas permis l'obtention de clichés de diffraction acceptables. La préparation des lames minces utilisées pour la caractérisation chimique et cristallographique s'est donc faite par amincissement par faisceau ionique focalisé. Voici un exemple de lames minces obtenues par ultramicrotomie:



**Figure 3.1 Coupes Ultramicrotomiques d'un acier galvanisé**

### 3.1.2 Amincissement par faisceau ionique focalisé

La méthode d'amincissement par faisceau ionique focalisé a permis l'élimination de la déformation, telle qu'observée sur les lames préparées par ultramicrotomie. Les coupes étant effectuées à l'aide d'un faisceau de gallium, aucune déformation importante n'est produite. Les photos présentées aux figures 3.3 à 3.5 montrent la qualité des résultats obtenus. Certaines informations concernant les lames se trouvent au tableau 3.1. Le schéma présenté à la figure 3.2, permet de voir à quelle dimension est associée chacune des variables mesurées..

Tableau 3.1 Données générales sur les lames obtenues

<i>Nuance</i>		<i>Longueur de la couche (<math>\mu\text{m}</math>)</i>	<i>Largeur de la couche (nm)</i>
<i>Code 1</i>	LAF	9,4	43 - 115
<i>Code 2</i>	LAF	13,2	50 - 200
<i>Code 3</i>	LAF	5,8	50 - 200
<i>Code 7</i>	LAC	12,5	95 - 280
<i>Code 8</i>	LAC	18	110 - 200
<i>Code 9</i>	LAC	11,4	90 - 220
<i>DS</i>	LAF	8,5	40-180
<i>DSA</i>	LAF	10,3	30-150
<i>DI</i>	LAF	4,3	45-200

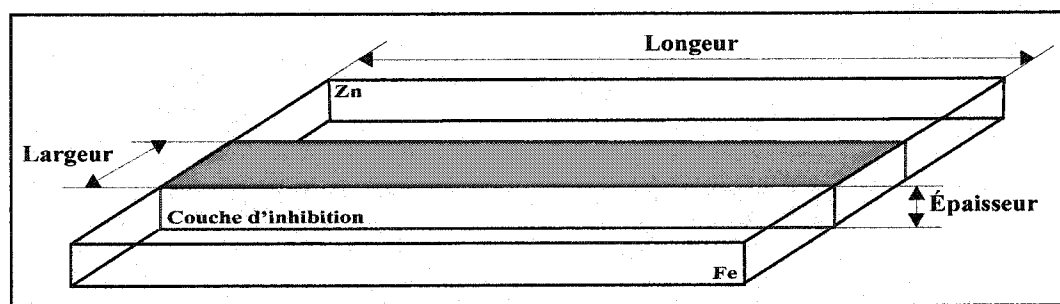
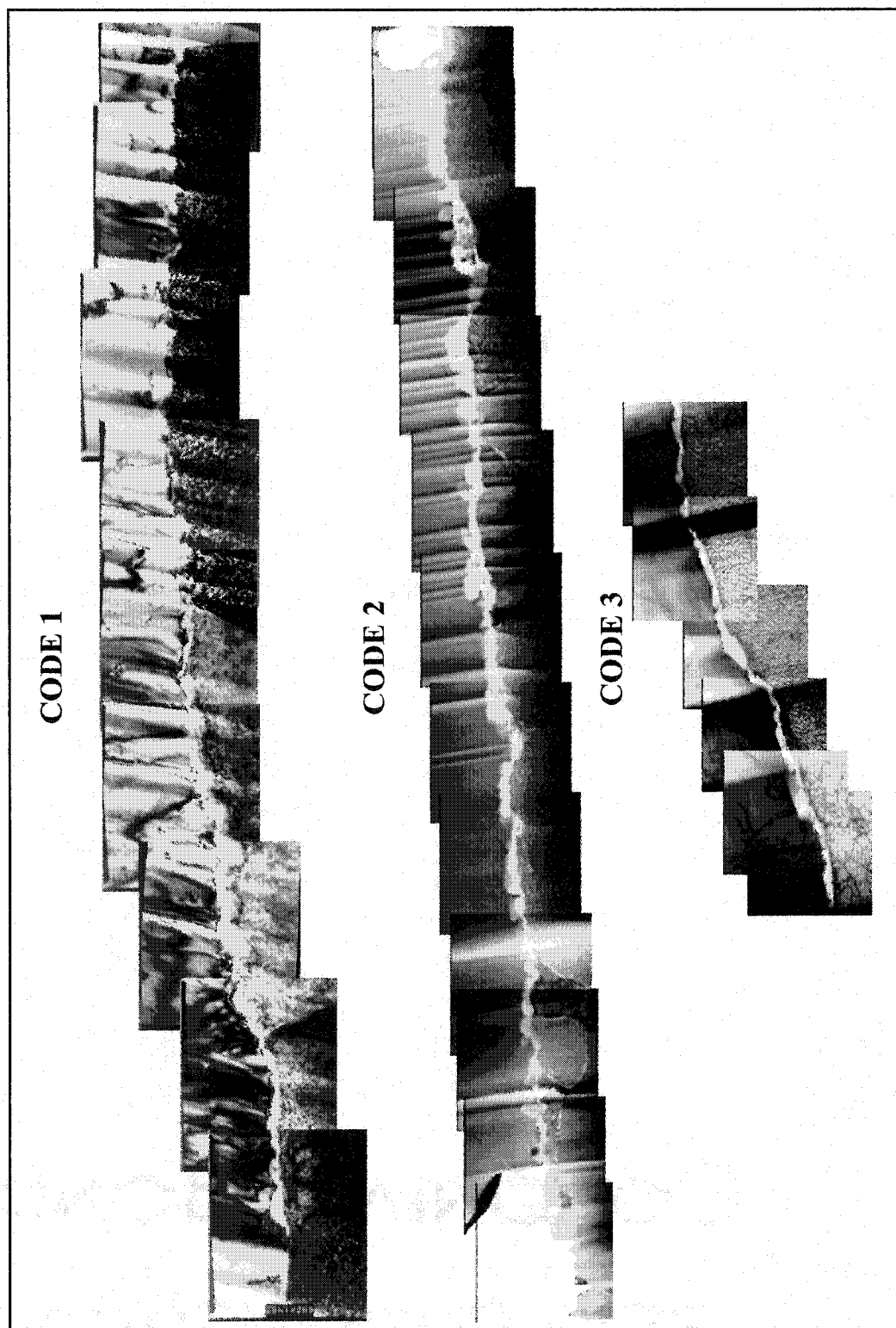
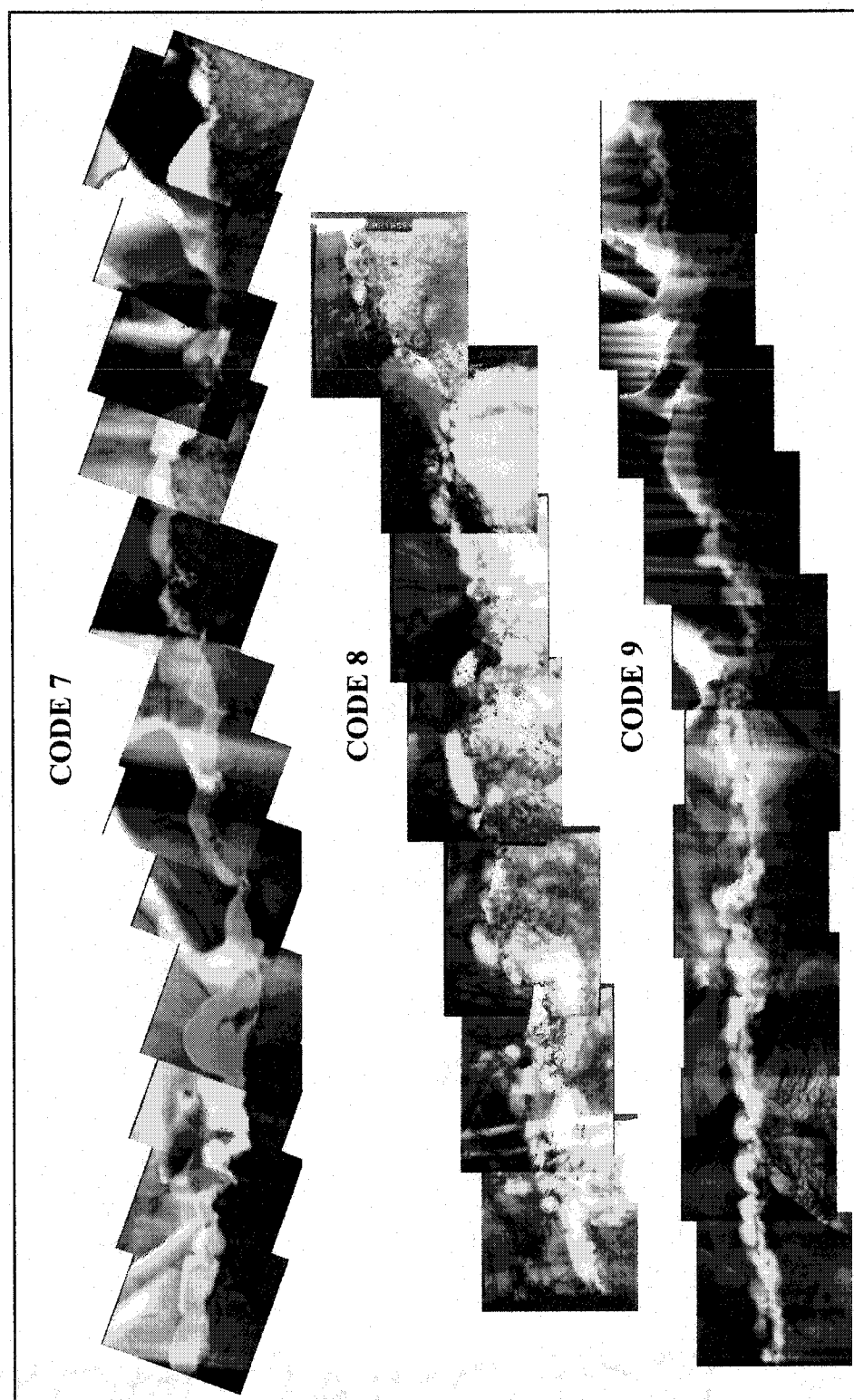


Figure 3.2 Schéma des mesures prises sur la couche d'inhibition (coupe transversale au MET)



**Figure 3.3** Série d'échantillons laminés à froid



**Figure 3.4** Série d'échantillons laminés à chaud

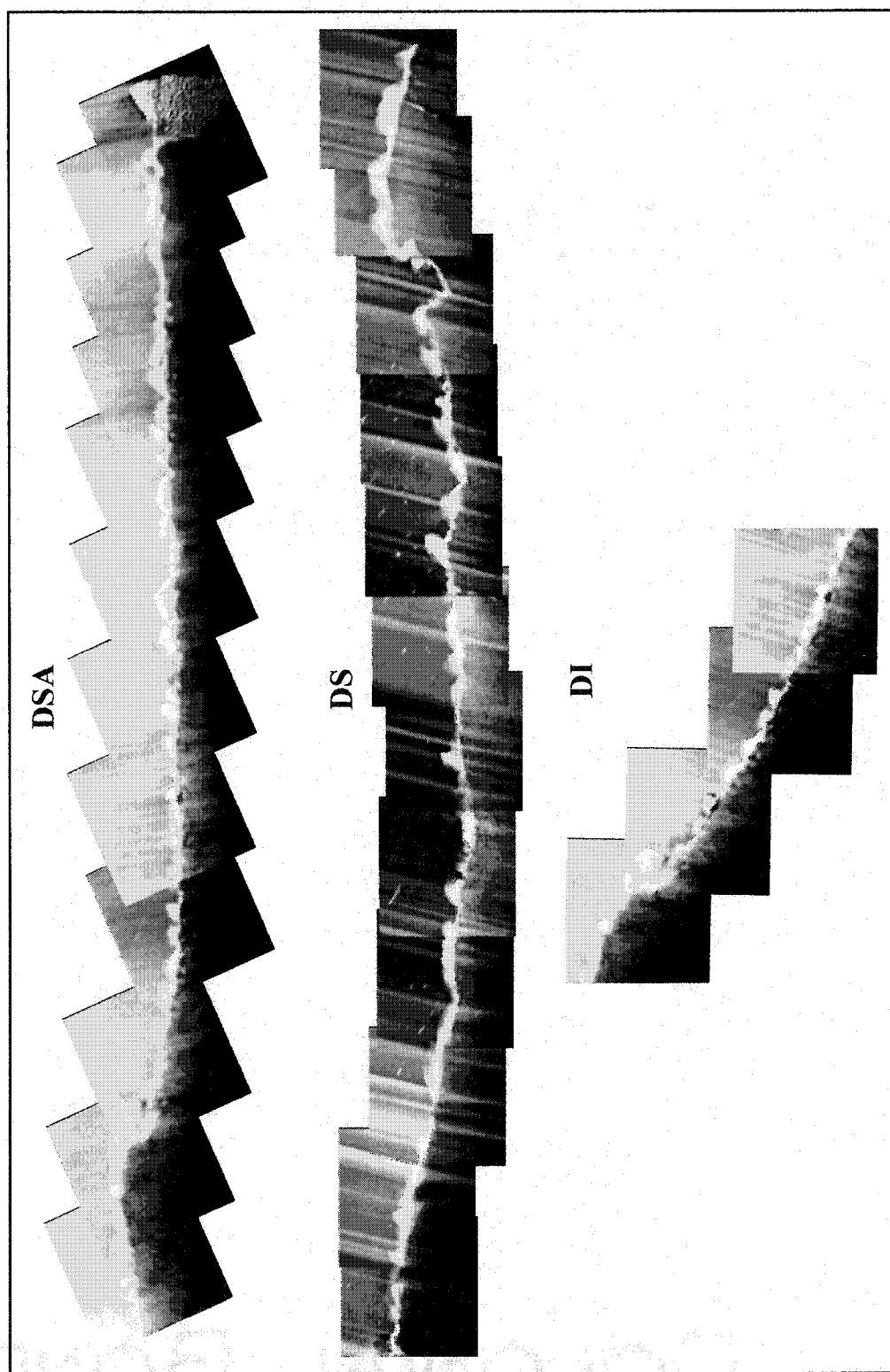


Figure 3.5 Série d'échantillons DP 600 (LAF)

## 3.2 QUANTIFICATION DES ANALYSES CHIMIQUES (EDS)

### 3.2.1 Évaluation des facteurs de Cliff-Lorimer

La méthode de Cliff-Lorimer sert à la quantification de la composition chimique des échantillons étudiés. Les standards utilisés pour l'évaluation de  $K_{\text{Zn-Fe}}$  et  $K_{\text{Al-Fe}}$  sont respectivement  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . Le  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  se présentait sous forme de poudre. Il a donc simplement été monté sur une grille. Le  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , produit par combustion spontanée dans un four à  $1100^\circ\text{C}$  (Gauthier, 2000), fut par la suite aminci par faisceau ionique focalisé (Figure 3.6). Afin de s'assurer que les effets d'absorption et de fluorescence étaient négligeables au niveau de la lame mince réalisée, l'évolution des rapports des intensités (Al/Fe) en fonction de la somme des intensités fut étudiée (Figure 3.7).

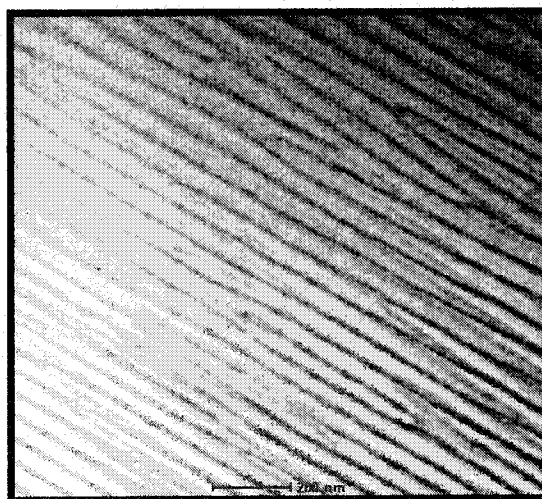


Figure 3.6 Photo du standard de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  (G: 50 000x)

À la figure 3.7, aucun effet d'absorption n'est observable. En effet, l'ensemble des mesures effectuées, malgré les différentes épaisseurs des points d'analyse, se situent relativement au même niveau. Ainsi, aucun effet d'absorption de l'Al par le Fe n'est

discernable pour cet échantillon. Ce qui signifie que l'épaisseur de la lame est suffisamment mince (inférieure à 30 nm) pour que les effets d'absorption et de fluorescence soient négligés.

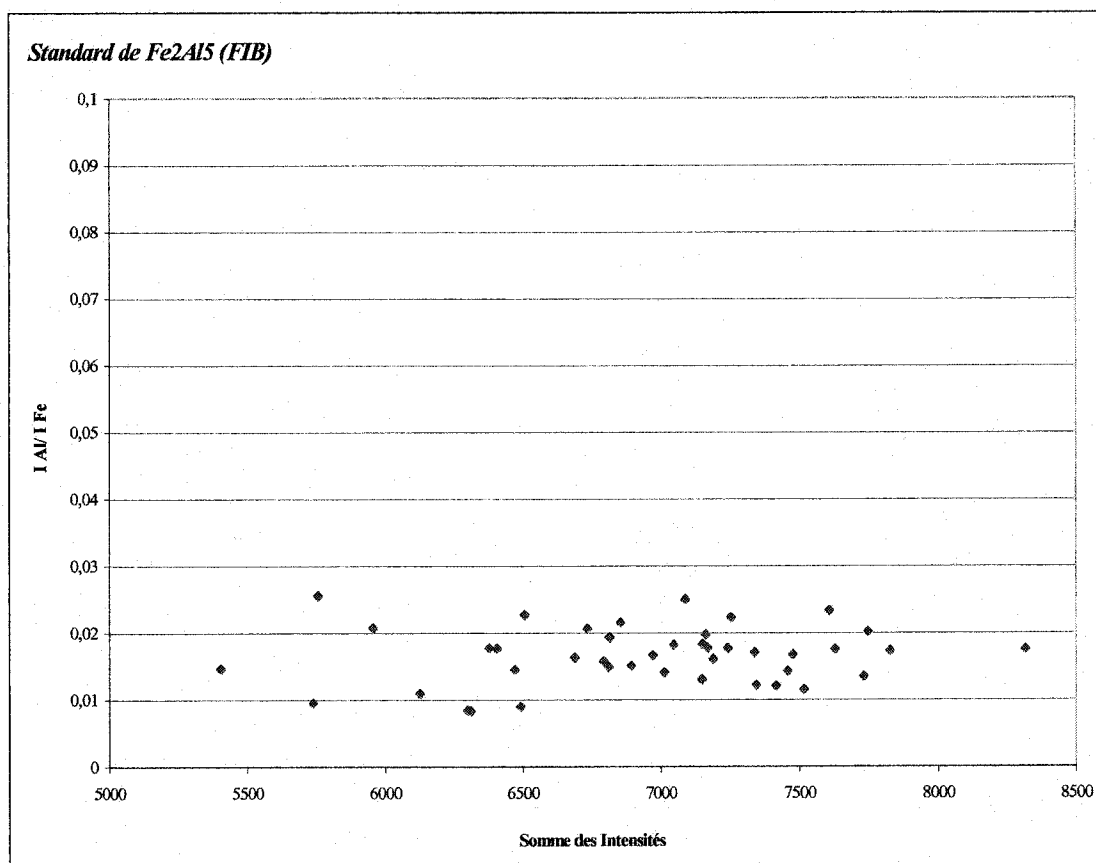


Figure 3.7 Évolution du rapport d'intensité Al/Fe en fonction de la somme des intensités.

Il est donc possible d'utiliser la formule de Cliff-Lorimer sans un facteur de correction, pour mesurer les coefficients de Cliff-Lorimer. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 3.2 Valeurs des coefficients de Cliff-Lorimer calculés pour les standards.

	$K_{Zn-Fe}$	$K_{Al-Fe}$
<i>Expérimentales</i>	$1,34 \pm 0,21$	$0,97 \pm 0,02$

L'erreur sur la valeur du coefficient de Cliff-Lorimer a été calculée en considérant la somme des erreurs relatives mesurées sur les intensités nettes. Sachant qu'il y a 99.7% des chances que la vraie valeur de  $N$  (le nombre de comptes au dessus du bruit de fond,  $I_{\text{nette}}$ ) se trouve dans  $N \pm 3\sigma$ , l'erreur relative fut calculée comme suit:  $(3(N)^{1/2}/N) \cdot 100\%$ .

De plus, il est à noter que les valeurs déterminées sont similaires à celles trouvées par Baril (2000) et Simard (1993), présentées au tableau 3.3.

**Tableau 3.3 Valeurs des coefficients de Cliff-Lorimer**

	$K_{Zn-Fe}$	$K_{Al-Fe}$
<i>(Baril, 2000)</i>	$1.37 \pm 0.19$	$0.97 \pm 0.02$
<i>(Simard, 1993)</i>	1.4	0.93
<i>Valeurs expérimentales de ce mémoire</i>	$1,34 \pm 0,21$	$0,97 \pm 0,02$

### 3.2.2 Calcul de l'épaisseur critique des échantillons

Afin de quantifier les analyses chimiques réalisées au MET, il est essentiel de savoir s'il y a des phénomènes d'absorption et de fluorescence non négligeables qui se produisent dans les lames minces. Pour ce faire, les épaisseurs critiques d'absorption doivent être déterminées en fonction des éléments présents. Pour ce calcul, les coefficients d'absorption de Goldstein; Henke et Ebisu sont présentés aux tableaux 3.4 et 3.5. De plus, le tableau 3.6 présente les épaisseurs critiques obtenues, pour une absorption de 3% (équation 2.1).

**Tableau 3.4 Coefficients d'absorption massique Raie K ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) Henke et Ebisu (communication privée)**

	<i>Fe absorbé</i>	<i>Al absorbé</i>	<i>Zn absorbé</i>
<i>Fe Élément absorbant</i>	70.1	3772.6	260.2
<i>Al Élément absorbant</i>	93.9	386.2	38.79
<i>Zn Élément absorbant</i>	104.9	5647.7	46.3
<i><math>\text{Fe}_2\text{Al}_5</math> Composé absorbant</i>	80.9	2238.5	159.9



Tableau 3.5 Coefficients d'absorption massique Raie K ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ), (Goldstein, 1981)

	<i>Fe absorbé</i>	<i>Al absorbé</i>	<i>Zn absorbé</i>
<i>Fe Élément absorbant</i>	71.1	3626.0	254.1
<i>Al Élément absorbant</i>	96.5	397.5	40.1
<i>Zn Élément absorbant</i>	110.4	5224.0	48.2
<i>Fe<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> Composé absorbant</i>	82.6	182.1	157.2

Tableau 3.6 Épaisseurs critiques calculées pour 3% d'absorption (en nm)

	Henke et Ebisu			Goldstein		
	<i>Fe absorbé</i>	<i>Al absorbé</i>	<i>Zn absorbé</i>	<i>Fe absorbé</i>	<i>Al absorbé</i>	<i>Zn absorbé</i>
<i>Fe (absorbant)</i>	552.2	10.3	148.7	544.1	10.7	152.2
<i>Al (absorbant)</i>	1201.28	292.1	2908.3	1169.0	283.8	2813.3
<i>Zn (absorbant)</i>	407.4	7.6	922.3	386.9	8.2	886.3
<i>Fe<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> (absorbant)</i>	837.1	30.2	423.3	819.4	31.3	430.7

Les résultats obtenus permettent de voir que pour négliger les phénomènes d'absorption de l'Al K et de fluorescence, il faudrait obtenir des épaisseurs de moins de 30 nm au niveau de la couche d'inhibition (en considérant le  $\text{Fe}_2\text{Al}_3$ ). Bien qu'il soit possible d'atteindre de telles épaisseurs en certains points d'analyse, il est difficile d'obtenir 30 nm sur toute la longueur de la couche d'inhibition. De plus, pour une telle épaisseur le nombre de comptes/seconde lors des analyses chimiques EDS au MET est faible, ce qui entraîne une plus grande incertitude sur les valeurs obtenues. Ainsi, pour les calculs de quantification les phénomènes d'absorption et de fluorescence dans les lames minces seront pris en considération.

### 3.2.3 Détermination de l'épaisseur des échantillons aux points d'analyse

Afin d'effectuer les corrections liées à l'absorption et la fluorescence, il est indispensable de connaître l'épaisseur de la couche inhibitrice, à tous les points d'analyse. Ainsi, en un premier temps, une combinaison des libres parcours moyens (Fe, Zn) et des spectres EELS obtenus pour les échantillons permettent de calculer de façon rapide

l'épaisseur du fer et du zinc en différents points. Par la suite, en mesurant les épaisseurs de part et d'autre de la couche d'inhibition, soit dans le fer et le zinc, il est possible d'estimer par interpolation, l'épaisseur de cette couche. L'épaisseur de la couche d'inhibition peut donc être connue à tous les points d'analyse.

### 3.2.3.1 Libre parcours moyen

Le libre parcours moyen est la distance moyenne que parcourt un électron entre deux interactions élastiques. Dans le but d'obtenir des valeurs d'épaisseurs fiables, le libre parcours moyen du fer et du zinc a été déterminé pour l'ensemble des aciers galvanisés étudiés. Le libre parcours moyen peut être calculé à partir de l'expression suivante:

$$\lambda = t / (\ln(I/I_0)) \quad (3.5)$$

où  $t$  est l'épaisseur de l'échantillon,  $I$  l'intensité totale mesurée sur le spectre EELS, et  $I_0$  l'intensité du pic des pertes nulles (Joy, 1989; Williams, 1996).

Pour déterminer l'épaisseur  $t$  de l'échantillon, il est possible d'utiliser la diffraction en illumination convergente (Williams, 1996). L'épaisseur est extraite de l'équation 3.6.

$$t = \frac{1}{\sqrt{\frac{((s/n)^2 - C)}{(1/n)^2}}} \quad (3.6)$$

où  $((s/n)^2 - C)/(1/n)^2$  est la pente de la meilleure courbe de tendance (figure 3.12);  $s$  correspond à l'écart par rapport à Bragg.

Par contre, pour utiliser cette technique il est nécessaire que l'échantillon soit suffisamment épais, afin de pouvoir observer des franges, dans le faisceau diffracté, correspondant aux contours d'égale inclinaison. Dans le cas des échantillons étudiés, l'épaisseur en bordure de la couche d'inhibition n'est pas suffisante pour cette technique.

Ainsi, il est nécessaire de déterminer le libre parcours moyen en un endroit plus épais, pour éventuellement utiliser la relation 3.5, qui permettra de calculer l'épaisseur de l'échantillon de part et d'autre de la couche d'inhibition.

Le libre parcours moyen du fer et du zinc est obtenu en déterminant dans un premier temps l'épaisseur de l'échantillon en un point (diffraction en illumination convergente), puis en faisant l'acquisition d'un spectre EELS en ce même point. Le libre parcours moyen  $\lambda$  ainsi calculé est ultérieurement utilisé pour mesurer l'épaisseur des échantillons en des endroits plus minces 40-100 nm.

Voici un exemple de la procédure qui fut suivie afin d'obtenir  $\lambda$ .

*a) Indexation des clichés provenant du matériau étudié (Zinc, Code 7)*

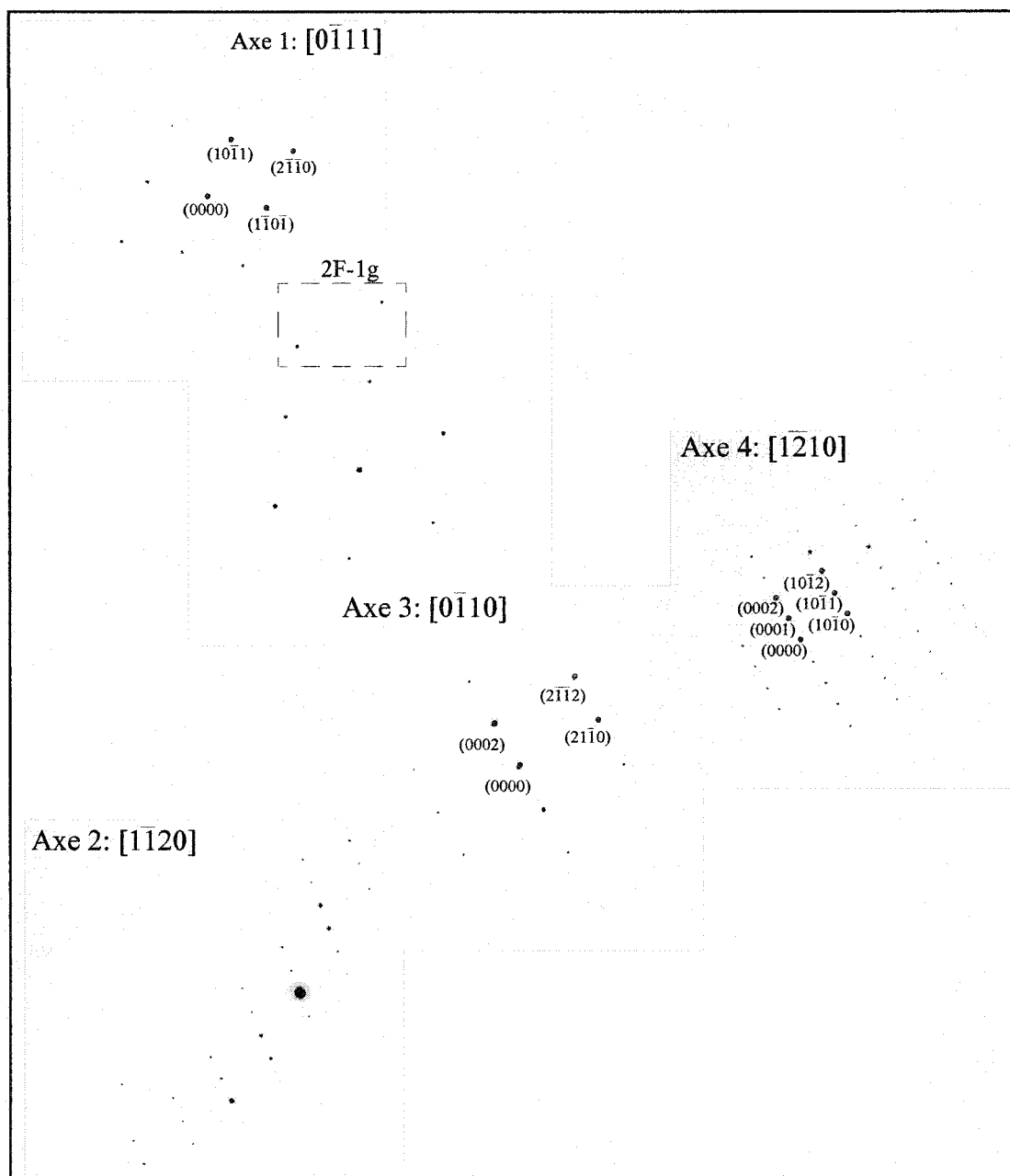
Dans un premier temps, des clichés de diffraction (figure 3.8) furent obtenus suite à de l'inclinaison contrôlée sur un grain de zinc du code 7. Cette étape permet d'identifier avec certitude le matériau.

*b) Obtention d'un cliché aux conditions 2F-1g*

Par la suite, à un endroit où les conditions 2F-1g sont respectées, des clichés de diffraction (figure 3.9) furent pris. Étant situés sur des paires de lignes de Kikuchi qui relient les axes de zones identifiés lors de l'étape a), il est possible de connaître le  $g$  ( $1/d$ , où  $d$  est la distance interplanare) à cet endroit.

*c) Obtention d'un spectre EELS*

Il est essentiel que l'acquisition du spectre EELS soit réalisée au même endroit que les clichés de diffraction 2F-1g, afin que l'on puisse déterminer l'épaisseur en ce point (figure 3.10). Pour s'en assurer, il faut aligner le microscope en modes TEM et STEM, afin que l'image projetée sur l'écran soit immobile.



**Figure 3.8** Clichés de diffraction obtenus sur le Zn de l'acier du Code 7.

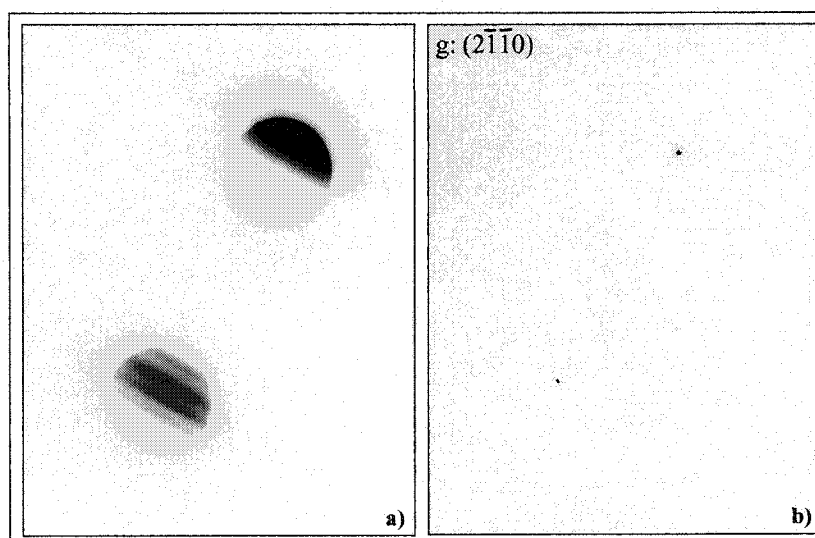


Figure 3.9 a) Cliché en illumination convergente aux conditions 2F-1g (D: 3.40m); b) Cliché en illumination parrallèle (D: 3.40m). Le cliché est situé entre les axes 1 et 3 de la figure 3.8.

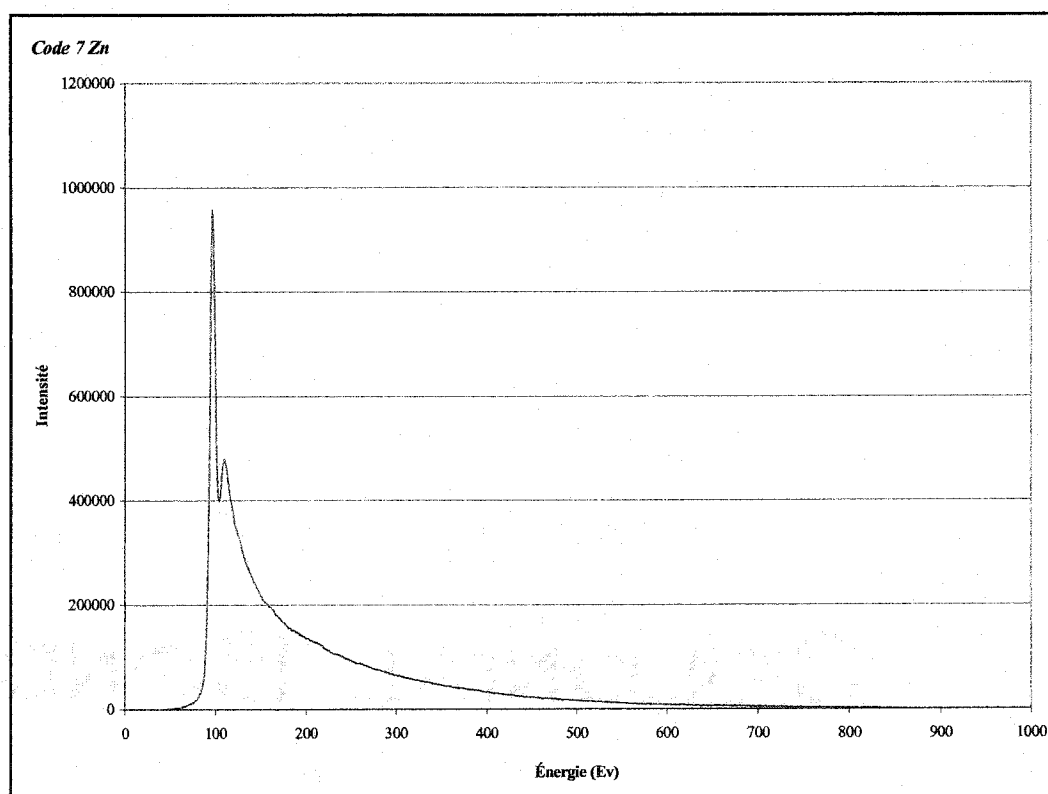


Figure 3.10 Spectre EELS, obtenu dans le zinc du code 7.

d) Mesures effectuées sur les clichés

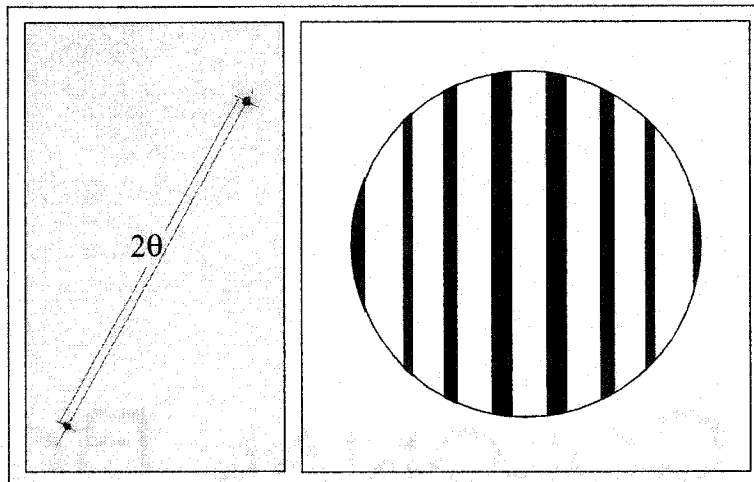
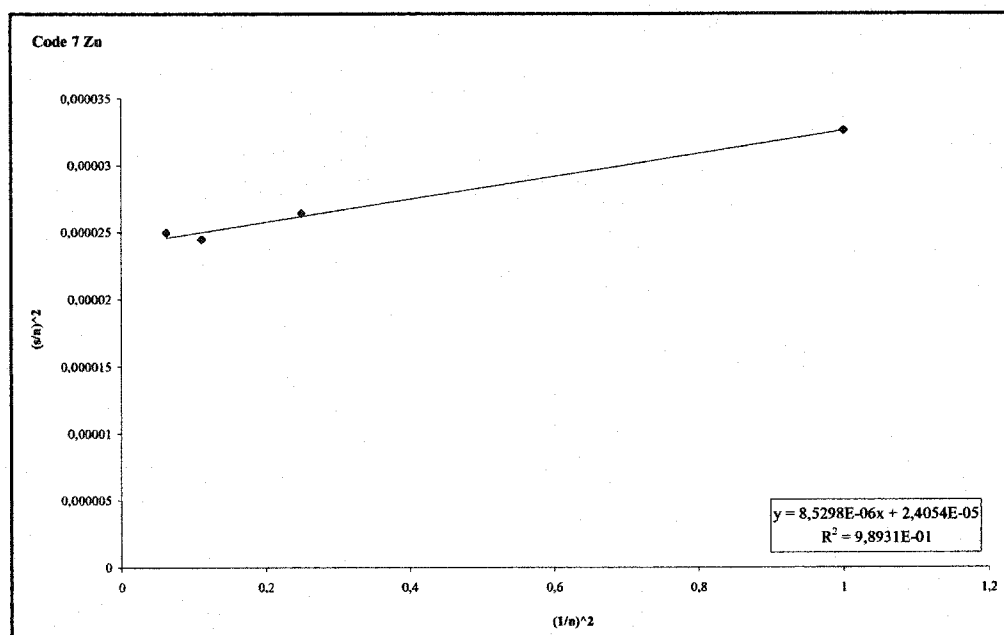


Figure 3.11 a) Mesure de  $2\theta$  angle de Bragg (mm); b) Exemple de négatif obtenu pour la mesure des distances entre les franges d'égale inclinaison ( $\Delta x$ ).

Les valeurs mesurées aux figures 3.9 et 3.11 permettent d'effectuer les calculs, présentés au tableau 3.7, à partir desquels une courbe  $(1/n)^2$  en fonction de  $(s/n)^2$  peut être établie (figure 3.12).

Tableau 3.7 Tableau des mesures et calculs pour le code 7 dans le Zn.

n			$\Delta x$	$s \text{ (nm}^{-1}\text{)}$ $s_i = (g^2 \cdot \lambda \cdot D_{xi}) / 2\theta$	$(s/n)^2$	$(1/n)^2$
1	2	3	$Dx1 = 2.5$	$s1 = 0.57E-2$	$3.26E-5$	1.00
2	3	4	$Dx2 = 4.5$	$s2 = 1.03E-2$	$2.64E-5$	0.25
3	4	5	$Dx3 = 6.5$	$s3 = 1.48E-2$	$2.45E-5$	0.11
4	5	6	$Dx4 = 8.8$	$s4 = 2.00E-2$	$2.49E-5$	0.06
5	6	7	$Dx5$	$s5$	...	...
6	7	8...	$Dx6...$	$s6$	...	...



**Figure 3.12** Meilleure courbe de tendance obtenue pour les résultats du Code 7 (n=1).

À l'aide de la formule 3.6, l'épaisseur de la lame mince au point d'analyse peut maintenant être extraite. La valeur obtenue est  $t:204 \text{ nm}$ . En connaissant l'épaisseur, il est possible d'utiliser la formule 3.5, et avec le spectre EELS, obtenir le libre parcours moyen du Zn pour le code 7. Ainsi, pour cette échantillon, le libre parcours moyen calculé est de:  $42.2 \text{ nm}$ .

Cette procédure a été suivie pour déterminer le libre parcours moyen du fer et du zinc, sur certaines nuances d'aciers étudiés. Les résultats obtenus pour le libre parcours moyen sont présentés au tableau suivant:

**Tableau 3.8** Valeur du libre parcours moyen mesuré à 300 KeV.

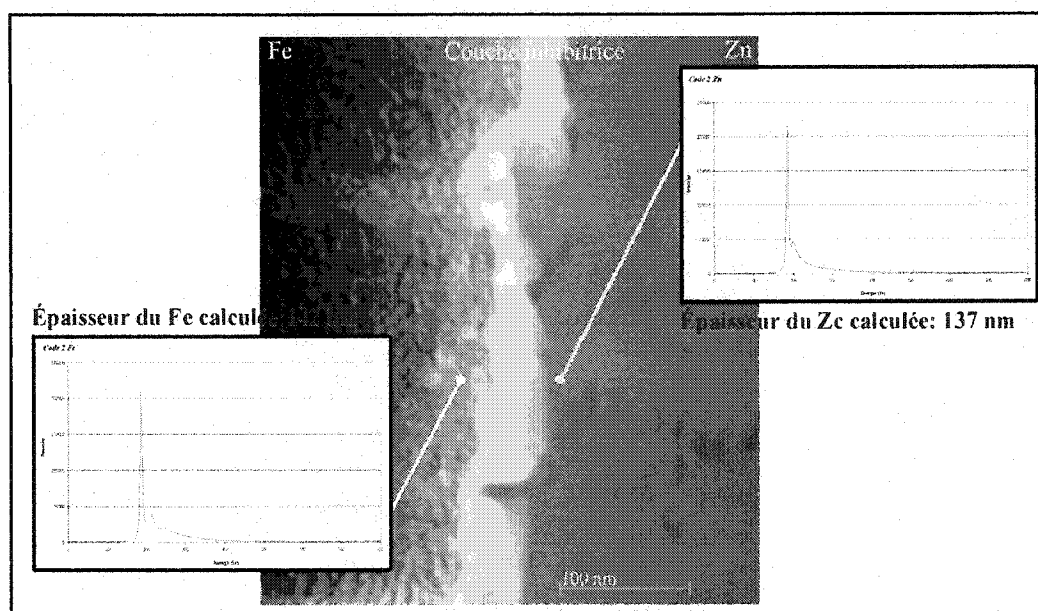
	Littérature (nm)	Valeurs expérimentales (nm)					Moyenne utilisée (nm)
		Code 1	Code 2	Code 7	Code 9	DP 600	
Fe	20.0	$22.8 \pm 0.4$	$23.5 \pm 0.4$	-	$23.0 \pm 0.4$	$23.3 \pm 0.4$	$23.2 \pm 0.4$
Zn	-	$41.7 \pm 0.3$	$43.4 \pm 0.3$	$42.2 \pm 0.3$	-	$41.8 \pm 0.3$	$42.3 \pm 0.3$

Il est possible de remarquer que les valeurs obtenues pour les nuances d'acier étudiés se rapprochent de la valeur du libre parcours moyen du fer pur de la littérature, soit: 20.0 nm (Egerton, 1986). Cependant, une erreur s'est glissée dans cette première édition, le libre parcours moyen du fer n'est donc pas de 20 nm mais plutôt de 175 nm (Egerton, 1986, 2ed.). La différence entre les valeurs expérimentales obtenues et celle de la littérature pourrait avoir comme origine les erreurs expérimentales associées à la méthode de l'illumination convergente et/ou celles associées aux spectres EELS. En considérant que les valeurs ( $I/I_0$ ) obtenues sur les spectres EELS soient correctes, et en utilisant la valeur théorique du libre parcours moyen du fer (175 nm), l'épaisseur obtenue pour le fer en bordure de la couche d'inhibition serait d'environ 1000 nm. Étant donné la qualité des lames minces sur lesquelles les travaux ont été effectués (Transparence au faisceau d'électrons, qualité des clichés de diffraction obtenus), il semble peu probable que cette épaisseur soit réaliste. L'erreur se situerait donc au niveau des spectres EELS. Épaisseur des échantillons

Afin de connaître l'épaisseur de la couche d'inhibition en tous points, une interpolation entre l'épaisseur du fer et celle du zinc, en bordure de la couche riche en Al, fut réalisée (Figure 3.13).

Pour apprécier la constance des coupes par FIB, les épaisseurs mesurées dans le fer et le zinc, et les valeurs interpolées sont présentées aux figures 3.14, 3.15 et 3.16.





**Figure 3.13 La mesure des épaisseurs de part et d'autre de la couche d'inhibition**

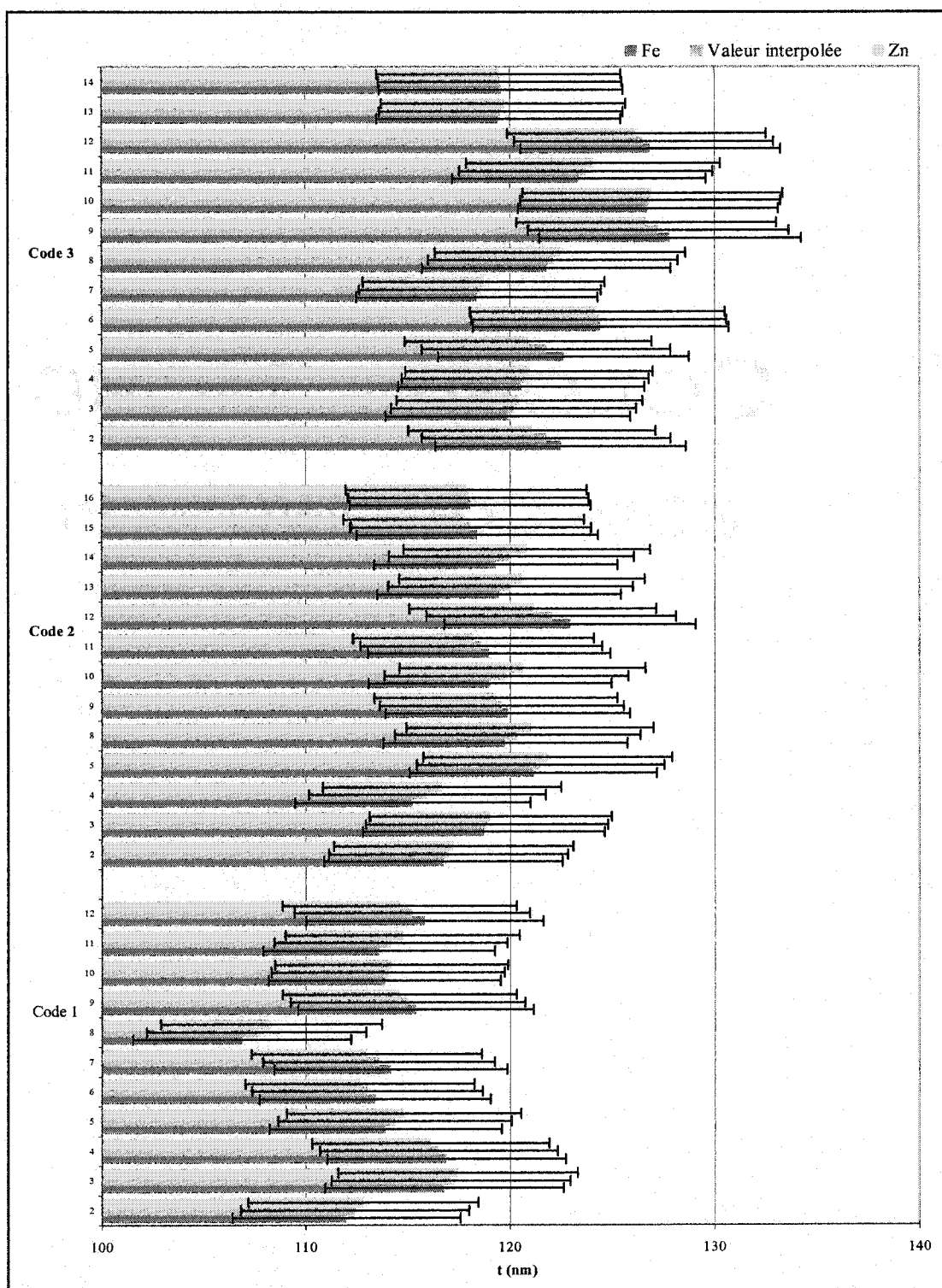


Figure 3.14 Valeurs interpolées entre le fer et le zinc pour les codes 1, 2 et 3.

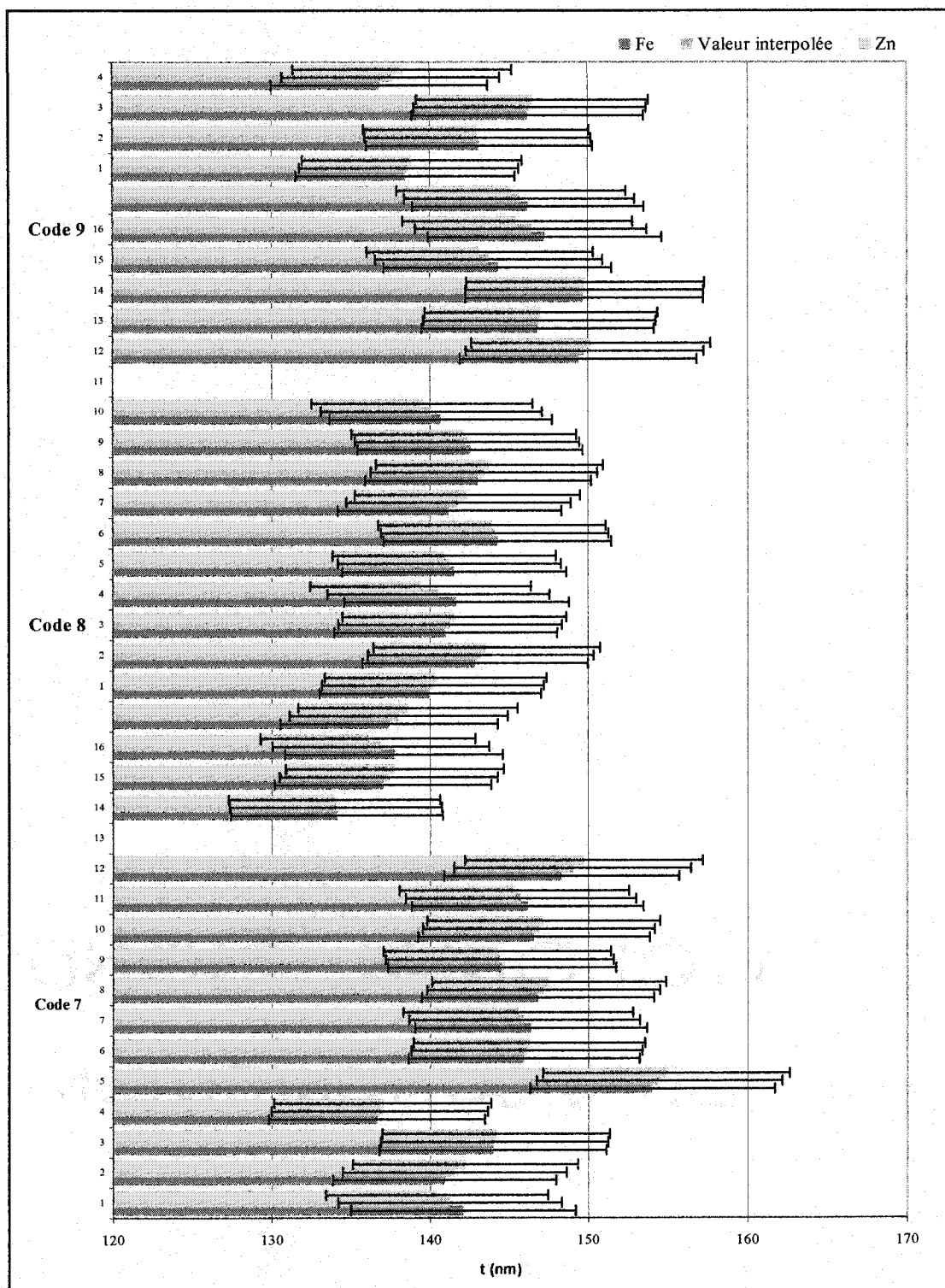


Figure 3.15 Valeurs interpolées entre le fer et le zinc pour les codes 7, 8 et 9.

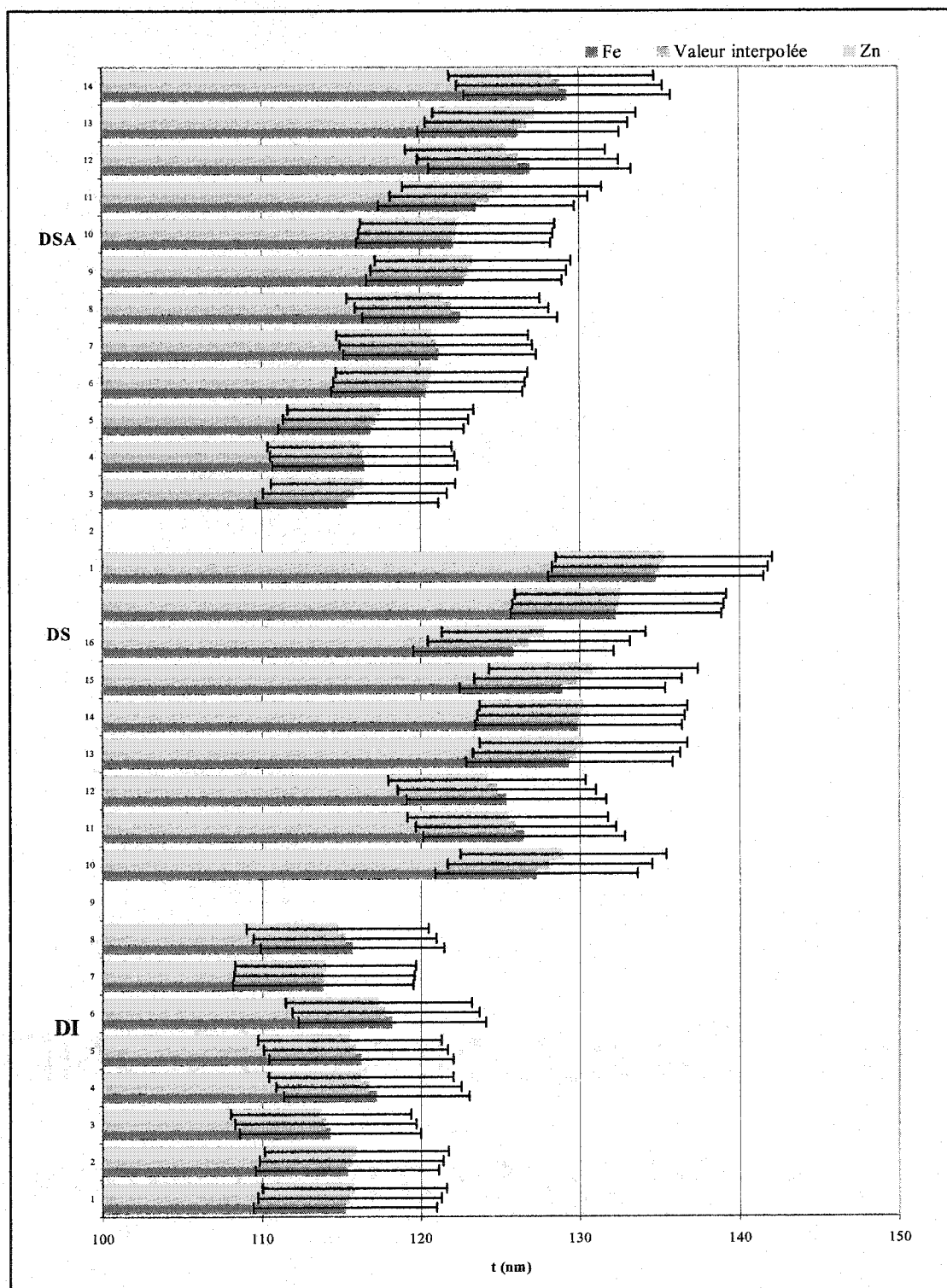


Figure 3.16 Valeurs interpolées entre le fer et le zinc pour la série DP 600.

Les valeurs interpolées entre l'épaisseur du fer et celle du zinc, sont résumées au tableau 3.9.

**Tableau 3.9 Épaisseurs mesurées aux points d'analyse, le long de la couche d'inhibition (nm).**

<i>Analyse</i>	<i>Code 1</i>	<i>Code 2</i>	<i>Code3</i>	<i>Code 7</i>	<i>Code 8</i>	<i>Code 9</i>	<i>DI</i>	<i>DS</i>	<i>DSA</i>
1	-	-	-	141.2	-	149.7	115.5	128.1	115.8
2	112.4	117.0	121.8	141.5	134.0	146.9	115.6	125.9	116.3
3	117.1	118.9	120.2	144.0	137.3	149.7	114.0	124.7	117.2
4	116.5	115.9	120.8	136.8	136.9	143.7	116.7	-	120.5
5	114.4	121.5	121.8	154.4	138.0	146.4	115.8	129.7	121.0
6	113.0	-	124.4	146.1	140.2	145.6	117.7	130.0	122.0
7	113.6	-	118.6	145.9	143.2	138.7	113.9	129.8	123.0
8	107.6	120.4	122.1	147.1	141.2	143.0	-	126.8	122.2
9	115.0	119.6	127.3	144.3	140.5	146.3	115.2	132.4	124.3
10	114.0	119.8	126.9	146.8	141.2	137.5	-	135.0	126.1
11	114.2	118.6	123.8	145.7	144.1	-	-	-	126.7
12	115.2	122.0	126.6	148.9	141.8	-	-	-	128.7
13	-	120.0	119.6	-	143.4	-	-	-	-
14	-	120.1	119.6	-	142.3	-	-	-	-
15	-	118.1	-	-	140.1	-	-	-	-
16	-	117.9	-	-	-	-	-	-	-

En conclusion, la similarité observée entre les épaisseurs obtenues dans le fer et celles obtenues dans le zinc a permis de poser l'hypothèse que l'interpolation entre ces deux valeurs permettait d'obtenir l'épaisseur de la couche d'inhibition. De plus, il est possible d'observer une stabilité à l'intérieur des barrettes d'erreur des épaisseurs de la couche d'inhibition, telle que démontré à la figure 3.17. L'erreur sur l'épaisseur mesurée correspond à la somme des erreurs relatives, du libre parcours moyen et des intensités  $I_0$  et  $I_t$  mesurées en EELS ( $3\sigma$ ).

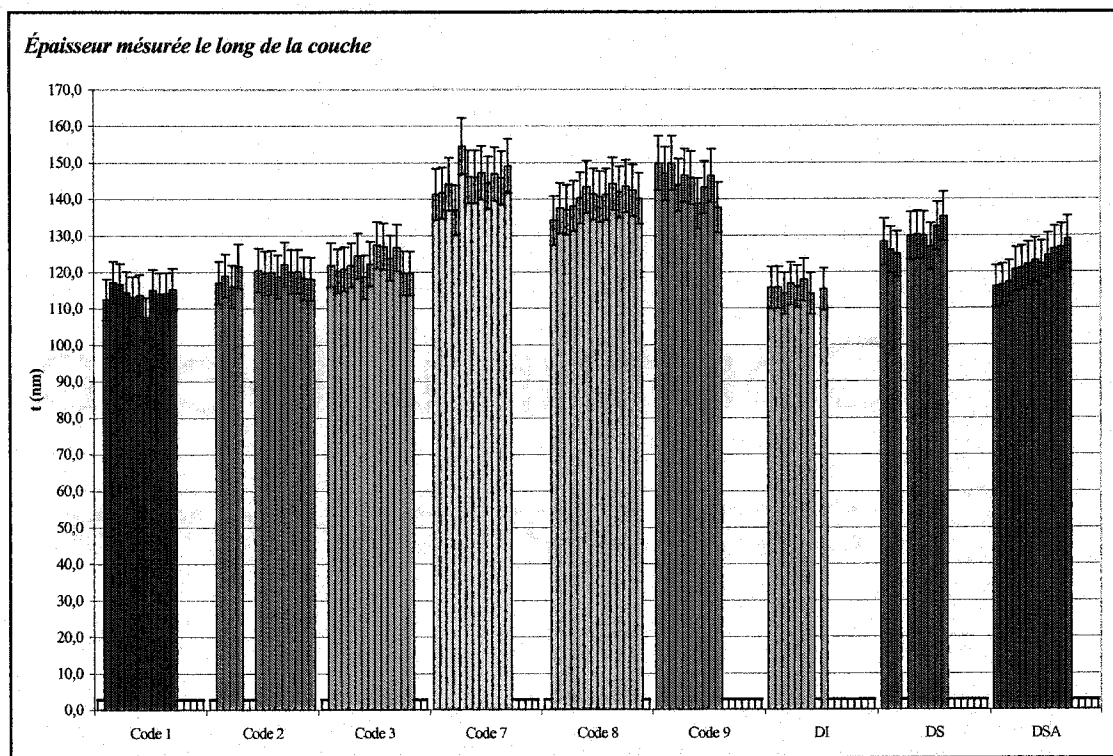


Figure 3.17 Épaisseur le long de la couche inhibitrice, de chaque nuance d'acier étudiée.

### 3.2.4 Détermination de l'élargissement du faisceau

Considérant la largeur de la couche d'inhibition, il est important de s'assurer que l'élargissement du faisceau lors des analyses chimiques reste contenu dans la zone d'intérêt. Pour ce faire, il faut tout d'abord mesurer la largeur de la couche. (Figure 3.18)

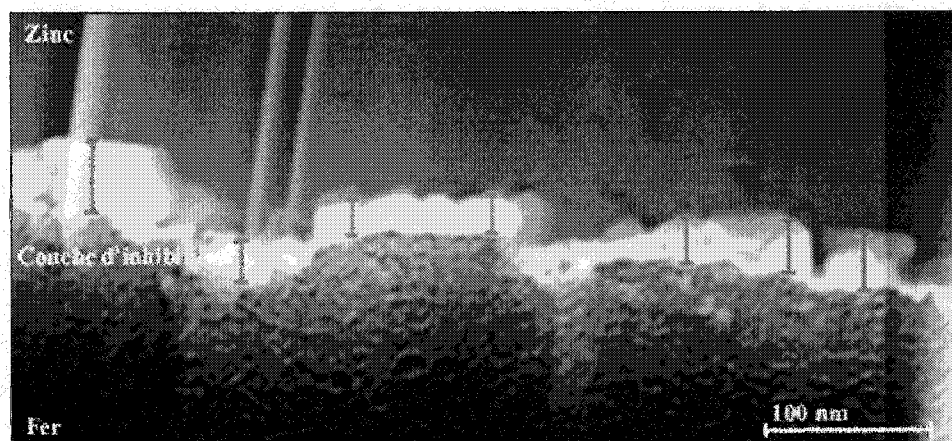


Figure 3.18 Mesure de la largeur de la couche d'inhibition. (G: 220Kx)

Les largeurs mesurées (25 mesures par échantillon) pour l'ensemble des échantillons étudiés sont les suivantes:

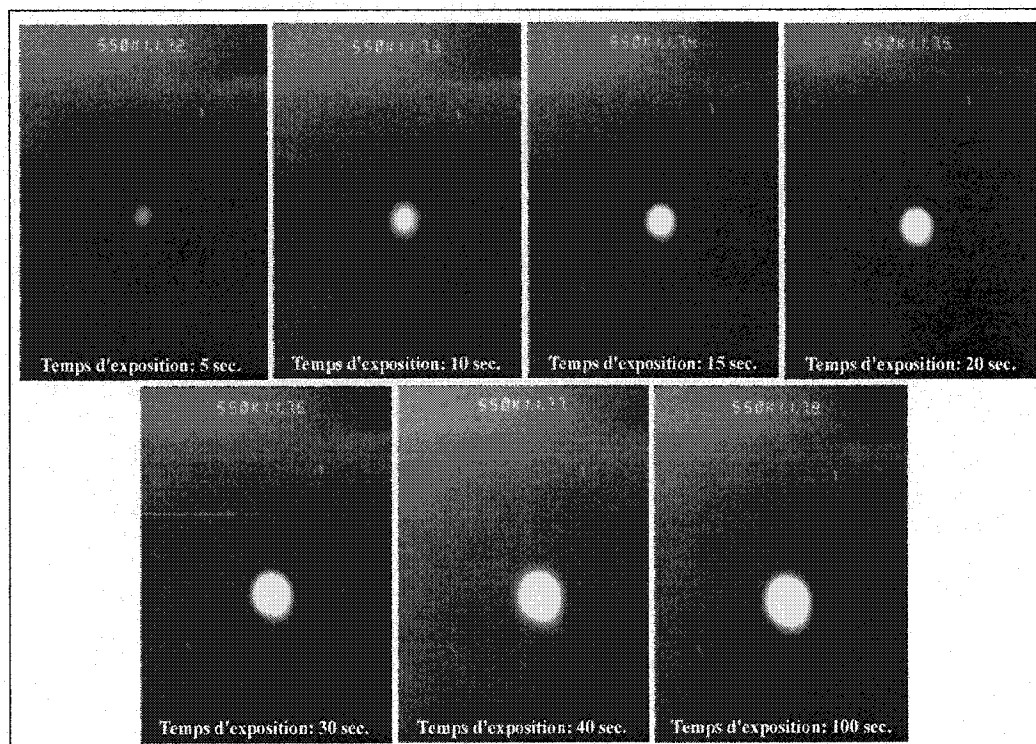
Tableau 3.10 Largeur des couches d'inhibition(nm).

<i>Largeur (nm)</i>	<i>Code 1</i>	<i>Code 2</i>	<i>Code 3</i>	<i>Code 7</i>	<i>Code 8</i>	<i>Code 9</i>	<i>DI</i>	<i>DS</i>	<i>DSA</i>
<i>minimale</i>	43	50	50	95	110	90	45	40	30
<i>maximale</i>	115	200	200	280	200	220	200	180	150
$x_i$	79	125	125	188	155	155	123	110	90
$x$	77	84	75	192	151	147	85	87	84
<i>Écart-type</i>	2	41	50	4	4	8	38	23	6

Considérant que l'élargissement du faisceau dépend de l'épaisseur de l'échantillon et de sa composition chimique, il faut s'assurer que l'analyse est effectuée dans une zone mince de l'échantillon, où la couche d'inhibition est large. Les mesures pour l'élargissement ont été faites pour différents diaphragmes et deux tailles de faisceau. Voici la méthode de calcul et les résultats obtenus.

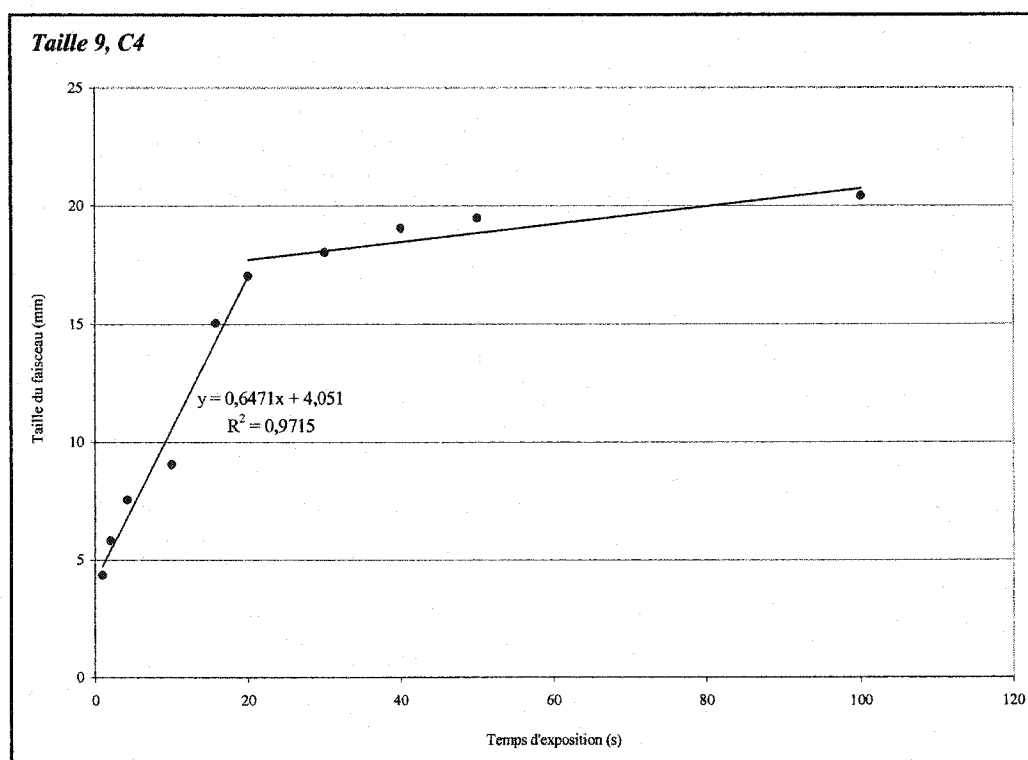
Tout d'abord, il s'agit de déterminer le diamètre initial du faisceau ( $d$ ). Il est possible, à partir de photos prises à différents temps d'exposition (choisis manuellement) (Figure 3.19), d'établir un graphique de l'évolution de la taille du faisceau en fonction du temps d'exposition. En extrapolant la droite la plus près de l'ordonnée, le diamètre initial du

faisceau, c'est-à-dire le diamètre du faisceau à un temps d'exposition nul, peut être extrait (Figure 3.20). Afin de mesurer la taille du faisceau (90% des électrons), la gaussienne de l'intensité du faisceau en fonction de la distance est obtenue à l'aide du logiciel *Digital Micrograph*.



**Figure 3.19** Photos prises à différents temps d'exposition (taille 9, Condensatrice 4).





**Figure 3.20** Évolution de la taille du faisceau en fonction du temps d'exposition.

Les résultats obtenus, pour les conditions étudiées, sont résumés au tableau 3.11.

**Tableau 3.11** Diamètre initial du faisceau (nm).

	<i>Taille 9</i>	<i>Taille 8</i>
<i>C1</i>	18.4	-
<i>C2</i>	14.3	-
<i>C3</i>	8.2	11.3
<i>C4</i>	4.0	6.0

Maintenant que le diamètre initial du faisceau est connu, son élargissement doit être calculé en fonction de l'épaisseur de la lame mince et de sa composition, ce qui peut être déterminé à l'aide de la relation 3.7 (Williams, 1996).

$$b = 625 \cdot \sqrt{\left(\frac{\rho}{A}\right)} \cdot \left(\frac{Z}{E}\right) \cdot t^{3/2} \quad (3.7)$$

où  $\rho$  est la densité,  $A$  le poids atomique,  $Z$  le numéro atomique et  $t$  l'épaisseur (nm). Les variables utilisées pour ce calcul sont présentées au tableau 3.12.

**Tableau 3.12 Valeurs des variables utilisées.**

<i>Élément</i>	<i>Z</i>	<i><math>\rho</math> (g/cm<sub>3</sub>)</i>	<i>A (g)</i>
<i>Fe</i>	26	7.9	55.8
<i>Al</i>	13	2.7	27.0
<i>Zn</i>	30	7.1	65.4
<i>Fe<sub>2</sub>Al<sub>3</sub></i>	16.7	4.5	246.6

Les élargissements obtenus pour l'aluminium, le fer et le zinc en fonction de l'épaisseur, sont les suivants:

**Tableau 3.13 Élargissement du faisceau (nm)**

<i>Calcul de b (nm) pour:</i>				<i>t (nm)</i>
<i>Fe</i>	<i>Al</i>	<i>Zn</i>	<i>Fe<sub>2</sub>Al<sub>3</sub></i>	
20.3	8.6	20.6	4.7	100
23.5	9.9	23.8	5.4	110
26.7	11.3	27.1	6.2	120
30.2	12.7	30.6	7.0	130
33.7	14.2	34.2	7.7	140
37.4	15.7	37.9	8.6	150
41.2	17.3	41.8	9.5	160
45.1	19.0	45.7	10.4	170
49.1	20.7	49.8	11.3	180
53.3	22.4	54.1	12.3	190
57.5	24.2	58.4	13.3	200
105.9	44.5	107.0	24.4	300
163.0	68.5	164.7	37.6	400
227.9	95.8	230.2	52.5	500

La résolution spatiale (B) peut être déterminée par l'équation 3.8. Les résolutions spatiales obtenues pour les différentes conditions étudiées, sont résumées au tableau 3.14.

$$B = \sqrt{d^2 + b^2} \quad (3.8)$$

où B est la résolution spatiale, d le diamètre initial du faisceau et b l'élargissement du faisceau.

Tableau 3.14 Résolution spatiale B (nm), pour différentes conditions d'observation .

CALCUL B POUR C1 TAILLE 9				CALCUL B POUR C2 TAILLE 9				CALCUL B POUR C3 TAILLE 9			
Calcul de B pour:				Calcul de B pour:				Calcul de B pour:			
Fe	Al	Zn	Fe <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	Fe	Al	Zn	Fe <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	Fe	Al	Zn	Fe <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>
27.4	20.3	27.7	19.0	24.9	16.7	25.1	15.1	21.9	11.8	22.2	9.5
29.8	20.9	30.1	19.2	27.5	17.4	27.8	15.3	24.8	12.8	25.2	9.8
32.5	21.6	32.8	19.4	30.2	18.2	30.7	15.6	28.0	13.9	28.3	10.3
35.3	22.4	35.7	19.7	33.4	19.1	33.8	15.9	31.2	15.1	31.7	10.8
38.4	23.2	38.8	20.0	36.6	20.2	37.1	16.3	34.7	16.4	35.1	11.3
41.7	24.2	42.1	20.3	40.0	21.3	40.5	16.7	38.2	17.7	38.8	11.9
45.1	25.3	45.6	20.7	43.6	22.5	44.2	17.2	42.0	19.2	42.6	12.6
48.7	26.4	49.3	21.1	47.3	23.8	47.9	17.7	45.8	20.7	46.5	13.3
52.5	27.7	53.1	21.6	51.2	25.2	51.9	18.3	49.8	22.2	50.5	14.0
56.4	29.0	57.1	22.1	55.2	26.6	55.9	18.9	53.9	23.9	54.7	14.8
60.4	30.4	61.2	22.7	59.3	28.1	60.1	19.5	58.1	25.6	58.9	15.6
107.5	48.2	108.6	30.6	106.9	46.7	108.0	28.3	106.2	45.3	107.3	25.8
164.1	70.9	165.8	41.9	163.7	70.0	165.4	40.2	163.3	69.0	164.9	38.5
228.6	97.5	231.0	55.7	228.3	96.8	230.7	54.5	228.0	96.1	230.4	53.2

CALCUL B POUR C4 TAILLE 9				CALCUL B POUR C3 TAILLE 8				CALCUL B POUR C4 TAILLE 8			
Calcul de B pour:				Calcul de B pour:				Calcul de B pour:			
Fe	Al	Zn	Fe <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	Fe	Al	Zn	Fe <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	Fe	Al	Zn	Fe <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>
20.7	9.5	21.0	6.2	23.3	14.2	23.5	12.2	20.9	9.9	21.2	7.6
23.8	10.7	24.1	6.7	26.0	15.0	26.4	12.5	24.0	11.1	24.3	8.1
27.0	12.0	27.4	7.4	29.0	16.0	29.4	12.9	27.2	12.3	27.6	8.6
30.4	13.3	30.9	8.0	32.2	17.0	32.6	13.3	30.6	13.6	31.0	9.2
33.9	14.7	34.4	8.8	35.5	18.1	36.0	13.7	34.4	15.0	34.6	9.8
37.6	16.2	38.1	9.5	39.0	19.4	39.6	14.2	37.7	16.5	38.2	10.5
41.4	17.8	42.0	10.3	42.7	20.7	43.3	14.8	41.5	18.0	42.1	11.2
45.3	19.4	45.9	11.2	46.5	22.1	47.1	15.4	45.4	19.6	46.0	12.0
49.3	21.1	50.0	12.0	50.4	23.6	51.1	16.0	49.4	21.3	50.1	12.8
53.4	22.8	54.2	12.9	54.5	25.1	55.2	16.7	53.5	23.0	54.3	13.7
57.7	24.6	58.5	13.9	58.6	26.7	59.5	17.4	57.7	24.7	58.6	14.6
106.0	44.7	107.1	24.7	106.5	45.9	107.6	26.9	106.1	44.9	107.2	25.1
163.1	68.6	164.8	37.8	163.4	69.4	165.1	39.3	163.2	68.8	164.9	38.1
227.9	95.8	230.3	52.7	228.1	96.4	230.5	53.7	227.9	95.9	230.3	52.9

Pour choisir la meilleure combinaison de la taille de faisceau et du diaphragme de la lentille condensatrice, il faut tenir compte de l'élargissement du faisceau, mais également du rapport comptes/seconde lors de l'analyse EDS. Le meilleur compromis est la taille de faisceau 8 (environ 4 nm) et le diaphragme de la lentille condensatrice 3. En effet, il est possible de s'assurer, dépendamment de l'épaisseur de la lame mince, que le volume d'émission des rayons-x reste contenu dans la zone d'intérêt, tout en obtenant assez de comptes par seconde (200-300) pour que l'analyse soit fiable.

### 3.2.5 Quantification des analyses chimiques (EDS)

L'obtention des analyses EDS a été réalisée à l'aide du spectromètre EDS de Oxford. Les conditions d'acquisition utilisées furent les suivantes:

Tableau 3.15 Conditions d'acquisition.

<i>Tension d'accélération</i>	300 KeV
<i>Inclinaison de l'échantillon</i>	20° vers le détecteur
<i>Taille de faisceau</i>	Taille 8
<i>Temps d'acquisition</i>	200 sec.
<i>Diaphragme de la condensatrice</i>	C3

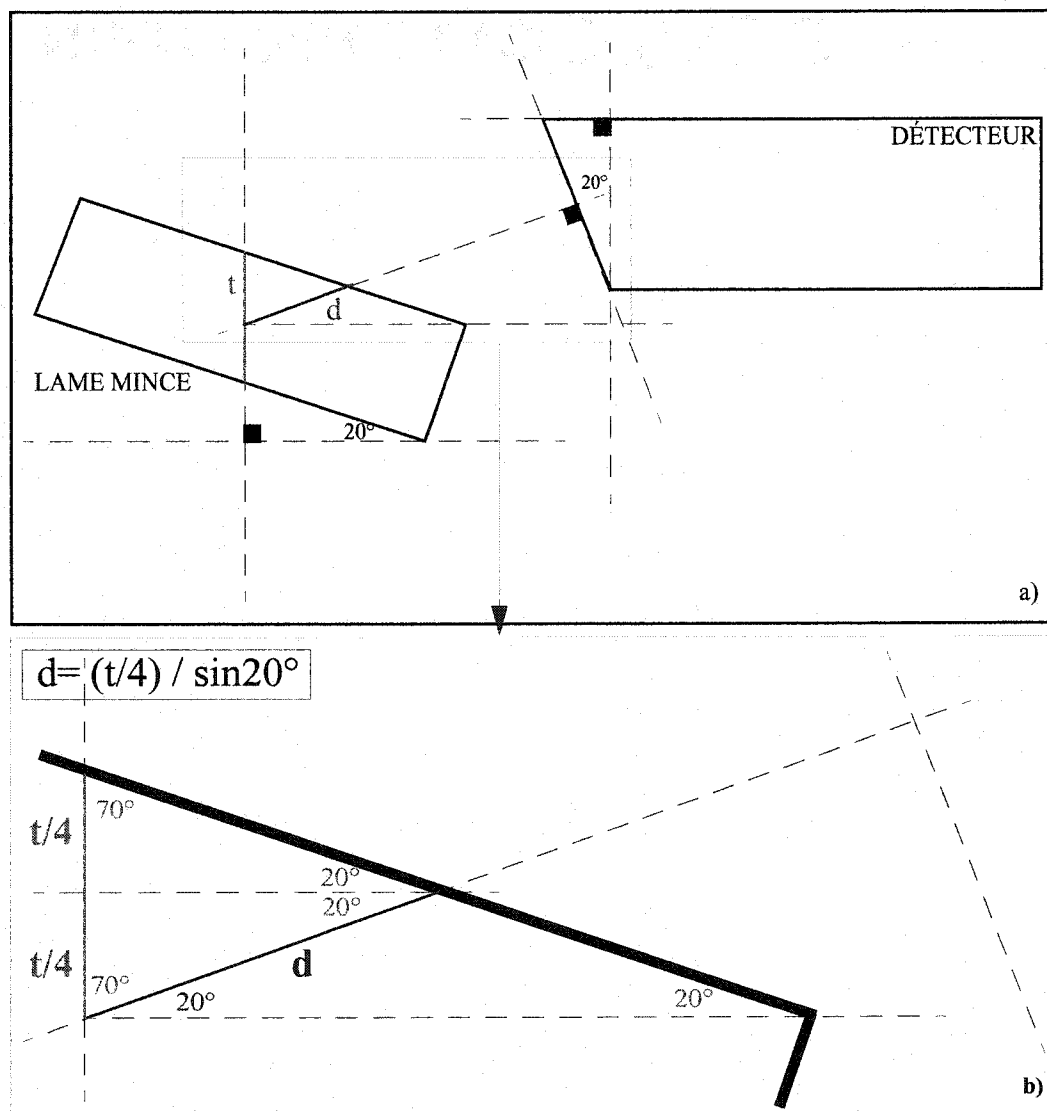
Afin d'effectuer la quantification des spectres obtenus, il a d'abord fallu déterminer la longueur du trajet parcouru par les rayons-x dans la lame mince. Une fois cette valeur connue, pour chaque point d'analyse, il est possible de procéder à la correction pour l'absorption, si cela est nécessaire.

#### 3.2.5.1 Considérations géométriques

La correction due à l'absorption dépend directement de la distance que les rayons-x parcourent dans la lame mince, avant d'en sortir (d) (Figure 3.21). Ainsi, considérant une inclinaison du détecteur de 20°, puis une inclinaison de 20° de la lame mince vers le

détecteur (Figure 3.21), il est possible de déterminer l'épaisseur  $d$ . L'épaisseur  $t$  de la lame étant connue, pour une inclinaison de  $20^\circ$  (Section 3.2.3.2.),  $d$  est donné par l'équation 3.9.

$$t' = \frac{(t/4)}{\sin 20^\circ} \quad (3.9)$$



**Figure 3.21** Trajet des rayons-x dans la lame mince a) Orientation du détecteur par rapport à la lame mince; b) Agrandissement d'une partie de la figure a).

Les trajectoires d déterminées pour l'ensemble des points analysés sont présentées au tableau 3.16.

**Tableau 3.16 Trajet d des rayons-x dans la lame mince (nm).**

<i>Analyse</i>	<i>Code 1</i>	<i>Code 2</i>	<i>Code3</i>	<i>Code 7</i>	<i>Code 8</i>	<i>Code 9</i>	<i>DI</i>	<i>DS</i>	<i>DSA</i>
1	-	-	-	103.2	-	109.4	84.4	93.6	84.6
2	82.2	85.5	89.0	103.4	97.9	107.4	84.5	92.0	85.0
3	85.6	86.9	87.9	105.3	100.4	109.4	83.3	91.1	85.7
4	85.2	84.7	88.3	100.0	100.1	105.0	85.3	-	88.1
5	83.6	88.8	89.0	112.9	100.9	107.0	84.6	94.8	88.4
6	82.6	-	90.9	106.8	102.5	106.4	86.0	95.0	89.2
7	83.0	-	86.7	106.6	104.7	101.4	83.3	94.9	89.9
8	78.7	88.0	89.2	107.5	103.2	104.5	-	92.7	89.3
9	84.1	87.4	93.1	105.5	102.7	106.9	84.2	96.8	90.9
10	83.3	87.6	92.8	107.3	103.2	100.5	-	98.7	92.2
11	83.5	86.7	90.5	106.5	105.3	-	-	-	92.6
12	84.2	89.2	92.5	108.8	103.6	-	-	-	94.1
13	-	87.7	87.4	-	104.8	-	-	-	-
14	-	87.8	87.4	-	104.0	-	-	-	-
15	-	86.3	-	-	-	-	-	-	-
16	-	86.2	-	-	-	-	-	-	-

### 3.2.5.2 Correction de l'absorption

Le trajet parcouru par les rayons-x dans la lame mince étant connue, il est maintenant possible d'effectuer la correction liée à l'absorption. Dans un premier temps, les spectres EDS sont traités à l'aide du logiciel *Clemex-ISAAC*. Ce dernier, sur des spectres ponctuels permet la déconvolution de raies, la modélisation du bruit de fond et l'extraction des intensités nettes de chacun des éléments présents (Figure 3.22).

Pour déterminer la composition de la couche d'inhibition, il faut calculer la concentration des éléments présents à partir des intensités nettes extraites des spectres. Il a été démontré précédemment, que les facteurs d'absorption ne pouvaient être négligés (section 3.2.2).

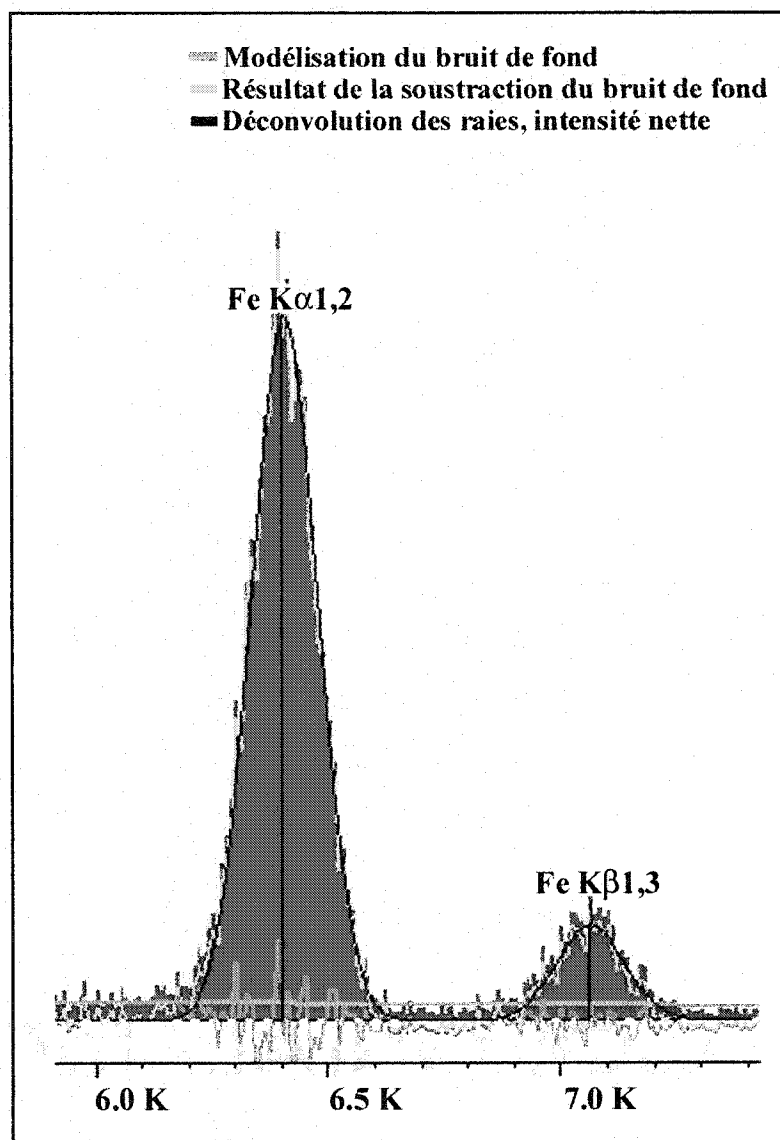


Figure 3.22 Traitement d'un spectre à l'aide du logiciel *Clemex-ISAAC*

Voici donc un exemple du calcul effectué, afin de déterminer la concentration des éléments présents dans la couche d'inhibition. La démonstration a été faite à partir de l'analyse 1 du code 7 (Tableau 2.2).



Dans un premier temps, il faut déterminer les concentrations  $C_{Al}$ ,  $C_{Zn}$  et  $C_{Fe}$  (équation 3.10 à 3.12). Ces dernières seront utilisées pour calculer les coefficients d'absorption massique  $(\mu/\rho)_{Al}$ ,  $(\mu/\rho)_{Zn}$  et  $(\mu/\rho)_{Fe}$ , qui serviront à la détermination du facteur de correction d'absorption (ACF). À l'aide de ce dernier, il est possible de recalculer les concentrations  $C_{Al}$ ,  $C_{Zn}$  et  $C_{Fe}$ . Ce processus itératif est répété jusqu'à ce que les concentrations obtenues restent constantes.

Voici les équations utilisées pour déterminer les concentrations sans absorption:

$$C_{Al} = K_{Al-Fe} \cdot \frac{I_{Al}}{I_{Fe}} \cdot C_{Fe} \quad (3.10)$$

$$C_{Zn} = K_{Zn-Fe} \cdot \frac{I_{Zn}}{I_{Fe}} \cdot C_{Fe} \quad (3.11)$$

$$C_{Al} + C_{Fe} + C_{Zn} = 1 \quad (3.12)$$

où C est la concentration, K est le facteur de Cliff-Lorimer et I est l'intensité nette. Ayant extrait les intensités nettes du Fe, de l'Al et du Zn, à l'aide du logiciel *Clemex-ISAAC*, voici les concentrations et les coefficients d'absorption massique obtenus:

**Tableau 3.17 Valeurs obtenues pour l'itération 1**

	<i>Al</i>	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>
<b>Intensités nettes (I)</b>	4643	4673	2311
<b>Concentration(I) (C)</b>	0.36	0.38	0.26
<b>Coefficient d'abs. massique (<math>\mu/\rho</math>)</b> <small>Henke et Ebisu (Tableau 3.4)</small>	3030.42	87.80	123.97

À l'aide de ces valeurs et de l'équation 3.13 (Joy, 1986), le ACF peut être déterminé.

$$ACF = \left[ \frac{(\mu/\rho)_{spec}^A}{(\mu/\rho)_{spec}^B} \right] \cdot \left[ \frac{1 - \exp\{-(\mu/\rho)_{spec}^B (\rho d)\}}{1 - \exp\{-(\mu/\rho)_{spec}^A (\rho d)\}} \right] \quad (3.13)$$

Ainsi, les valeurs de ACF déterminées sont de: 1.07 pour ACF  $K_{Al-Fe}$  et 1.00 pour ACF  $K_{Zn-Fe}$ . Deux itérations furent nécessaires afin d'obtenir des concentrations stables soient:  $C_{Al} = 0,40$  ;  $C_{Zn} = 0,25$  ;  $C_{Fe} = 0,35$ .

Ce procédé a été suivi pour analyser l'ensemble des spectres obtenus sur les différents codes. Les résultats obtenus suite à la quantification des spectres, sont présentés à la section suivante.

### 3.2.5.3 Résultats de la quantification

Les résultats obtenus sont présentés sous forme de graphiques à la figure 3.23. Le premier graphique montre les résultats des concentrations avant la correction pour l'absorption. Sur le deuxième graphique, il est possible d'observer l'effet de la correction pour

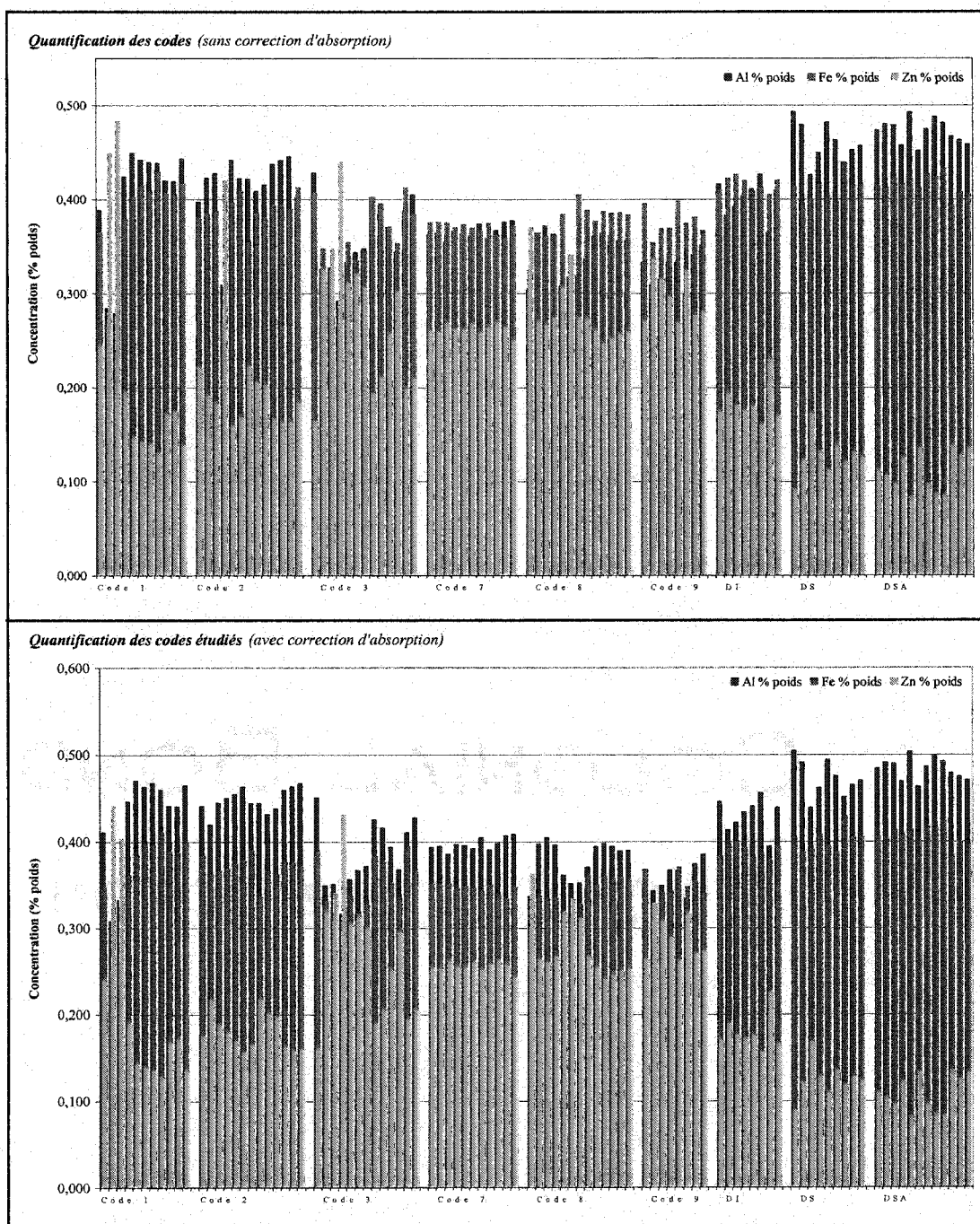


Figure 3.23 Quantification des codes étudiés.

l'absorption, tenant compte de l'épaisseur de la lame. Sur l'ensemble des codes, après correction, on remarque une constance des concentrations pour l'Al, le Fe et le Zn (Tableaux 3.18, 3.19 et 3.20).

**Tableau 3.18 Concentrations des codes LAF, après correction pour l'absorption (% poids).**

<i>Analyse</i>	<i>Code 1</i>			<i>Code 2</i>			<i>Code 3</i>		
	<i>Al</i>	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>	<i>Al</i>	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>	<i>Al</i>	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>
<i>1</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>2</i>	0.41	0.35	0.24	0.44	0.38	0.18	0.45	0.39	0.16
<i>3</i>	0.31	0.25	0.44	0.42	0.36	0.22	0.35	0.33	0.32
<i>4</i>	0.33	0.26	0.40	0.44	0.37	0.19	0.35	0.31	0.34
<i>5</i>	0.45	0.36	0.19	0.45	0.37	0.18	0.32	0.25	0.43
<i>6</i>	0.47	0.38	0.14	-	-	-	0.36	0.34	0.31
<i>7</i>	0.46	0.40	0.14	-	-	-	0.37	0.32	0.31
<i>8</i>	0.47	0.40	0.14	0.46	0.38	0.17	0.37	0.33	0.30
<i>9</i>	0.46	0.41	0.13	0.46	0.38	0.16	0.43	0.38	0.19
<i>10</i>	0.44	0.39	0.17	0.44	0.39	0.16	0.42	0.38	0.21
<i>11</i>	0.44	0.39	0.17	0.44	0.34	0.22	0.39	0.35	0.25
<i>12</i>	0.47	0.40	0.14	0.43	0.37	0.20	0.37	0.34	0.30
<i>13</i>	-	-	-	0.44	0.36	0.20	0.41	0.39	0.19
<i>14</i>	-	-	-	0.46	0.38	0.16	0.43	0.37	0.21
<i>15</i>	-	-	-	0.46	0.38	0.16	-	-	-
<i>16</i>	-	-	-	0.47	0.37	0.16	-	-	-



### 3.2.5.4 Nature de la couche riche en aluminium

À la section précédente, la quantification des analyses EDS a été effectuée pour l'ensemble des points analysés dans la couche d'inhibition. Ainsi, les concentrations de Fe, d'Al et de Zn ont été déterminées (Tableaux 3.18, 3.19 et 3.20). Précédemment, il a été possible de constater qu'au niveau de la littérature, les auteurs ne s'entendaient pas sur la nature de la couche d'inhibition (Tableau 1.3). En effet, certains disent qu'elle se compose de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  avec du Zn en solution solide, tandis que d'autres parlent de  $\text{FeAl}_3$  ou encore d'un composé ternaire  $\text{Fe}_2\text{Al}_{5-x}\text{Zn}_x$ . Pour connaître la nature de la couche riche en Al, une comparaison entre le rapport Fe/Al des concentrations déterminées précédemment et des composés  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  et  $\text{FeAl}_3$ , a été effectuée. Le résultat de cette comparaison est présenté à la figure 3.24.

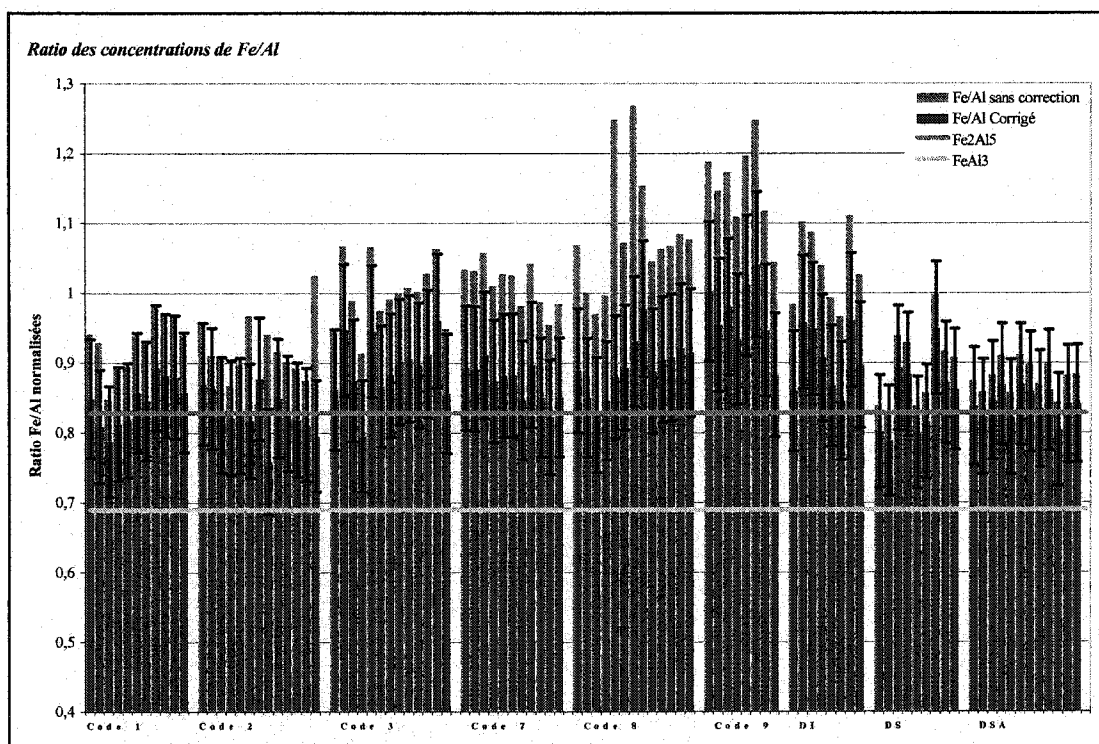


Figure 3.24 Comparaison des ratios de Fe/Al obtenus pour les 7 nuances d'acier avec ceux de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  et  $\text{FeAl}_3$ .

Au tableau suivant les valeurs des ratios Fe/Al avec correction pour l'absorption sont données, pour chaque analyses:

**Tableau 3.21 Ratios Fe/Al**

Analyse	Code 1	Code 2	Code 3	Code 7	Code 8	Code 9	DI	DS	DSA	$Fe_2Al_5$	$FeAl_3$
1	-	-	-	0.89	-	1.00	0.86	0.80	0.84	0.83	0.69
2	0.85	0.87	0.86	0.89	0.89	0.95	0.96	0.79	0.82	0.83	0.69
3	0.81	0.86	0.95	0.91	0.85	0.98	0.95	0.89	0.85	0.83	0.69
4	0.79	0.83	0.87	0.87	0.83	0.93	0.91	-	0.87	0.83	0.69
5	0.81	0.82	0.80	0.88	0.85	1.01	0.87	0.88	0.82	0.83	0.69
6	0.82	0.82	0.95	0.88	0.88	1.04	0.85	0.80	0.87	0.83	0.69
7	0.86	-	0.87	0.85	0.89	0.95	0.96	0.82	0.86	0.83	0.69
8	0.85	-	0.88	0.90	0.93	0.88	-	0.95	0.83	0.83	0.69
9	0.89	0.82	0.90	0.85	0.98	-	0.90	0.87	0.86	0.83	0.69
10	0.88	0.88	0.91	0.82	0.89	-	-	0.86	0.80	0.83	0.69
11	0.88	0.76	0.90	0.85	0.90	-	-	-	0.84	0.83	0.69
12	0.86	0.85	0.91	-	0.91	-	-	-	0.84	0.83	0.69
13	-	0.83	0.96	-	0.92	-	-	-	-	0.83	0.69
14	-	0.82	0.86	-	0.91	-	-	-	-	0.83	0.69
15	-	0.81	-	-	-	-	-	-	-	0.83	0.69
16	-	0.80	-	-	-	-	-	-	-	0.83	0.69

Il est possible d'observer à la figure 3.24, que les barettes d'erreur des ratios Fe/Al calculés chevauchent celles du ratio Fe/Al du  $Fe_2Al_5$ . Dans le cadre des études réalisées par Köster et Godecke (1970), ils n'ont détecté aucun composé ternaire. Ils ont en fait observé que les composés  $Fe_2Al_5$  et  $FeAl_3$  pouvaient contenir des teneurs élevées en zinc. Par contre, Perrot *et al.* (1992) ont observé une phase ayant une teneur en zinc supérieure à la version métastable (<30 minutes) de  $Fe_2Al_5$ , soit du  $ZnFeAl_3$ . Cependant, il a été suggéré que cette phase ne soit que transitoire et se transforme en  $Fe_2Al_5$  saturé en Zn. Les seuls composés ternaires Al-Fe-Zn à l'équilibre ayant été observés étaient formés pour des temps d'immersion longs (> 1000 heures).

Au tableau suivant les valeurs des ratios Fe/Al avec correction pour l'absorption sont données, pour chaque analyses:

Tableau 3.21 Ratios Fe/Al

Analyse	Code 1	Code 2	Code 3	Code 7	Code 8	Code 9	DI	DS	DSA	$Fe_2Al_5$	$FeAl_3$
1	-	-	-	0.89	-	1.00	0.86	0.80	0.84	0.83	0.69
2	0.85	0.87	0.86	0.89	0.89	0.95	0.96	0.79	0.82	0.83	0.69
3	0.81	0.86	0.95	0.91	0.85	0.98	0.95	0.89	0.85	0.83	0.69
4	0.79	0.83	0.87	0.87	0.83	0.93	0.91	-	0.87	0.83	0.69
5	0.81	0.82	0.80	0.88	0.85	1.01	0.87	0.88	0.82	0.83	0.69
6	0.82	0.82	0.95	0.88	0.88	1.04	0.85	0.80	0.87	0.83	0.69
7	0.86	-	0.87	0.85	0.89	0.95	0.96	0.82	0.86	0.83	0.69
8	0.85	-	0.88	0.90	0.93	0.88	-	0.95	0.83	0.83	0.69
9	0.89	0.82	0.90	0.85	0.98	-	0.90	0.87	0.86	0.83	0.69
10	0.88	0.88	0.91	0.82	0.89	-	-	0.86	0.80	0.83	0.69
11	0.88	0.76	0.90	0.85	0.90	-	-	-	0.84	0.83	0.69
12	0.86	0.85	0.91	-	0.91	-	-	-	0.84	0.83	0.69
13	-	0.83	0.96	-	0.92	-	-	-	-	0.83	0.69
14	-	0.82	0.86	-	0.91	-	-	-	-	0.83	0.69
15	-	0.81	-	-	-	-	-	-	-	0.83	0.69
16	-	0.80	-	-	-	-	-	-	-	0.83	0.69

La figure 3.24 montre que les barettes d'erreur des ratios Fe/Al calculés chevauchent celles du ratio Fe/Al du  $Fe_2Al_5$ . Köster et Godecke (1970) n'ont détecté aucun composé ternaire lors de leur études. Ils ont observé que les composés  $Fe_2Al_5$  et  $FeAl_3$  pouvaient contenir des teneurs élevées en zinc. Perrot *et al.* (1992) ont observé une phase ayant une teneur en zinc supérieure à la version métastable (<30 minutes) de  $Fe_2Al_5$ , soit du  $ZnFeAl_3$ . Il a été suggéré que cette phase ne soit que transitoire et se transforme en  $Fe_2Al_5$  saturé en Zn. Les seuls composés ternaires Al-Fe-Zn à l'équilibre ayant été observés étaient formés pour des temps d'immersion longs (> 1000 heures). Ainsi, le zinc détecté dans les présentes analyses devrait se retrouver en solution solide. Selon la littérature et les observations effectuées au cours de ce projet, la nature de la couche d'inhibition semblerait être du  $Fe_2Al_5$  avec du Zn en solution solide (entre 8-30% poids). Par contre, afin de s'en assurer certains travaux supplémentaires devront être faits.



## CHAPITRE 4

# CARACTÉRISATION DES REVÊTEMENTS

---

### 4.1 CARACTÉRISATION DE LA COUCHE D'INHIBITION

#### 4.1.1 Morphologie de la couche riche en aluminium

L'étude de la morphologie de la couche d'inhibition a été effectuée à l'aide d'un microscope MEB-FEG, suite à la dissolution de la couche riche en zinc (section 2.3.1). L'observation planaire de la couche riche en aluminium a permis de corroborer les résultats obtenus par Fadel *et al.* (1995) et Baril (1999) au niveau de la forme et de la taille des grains constituant celle-ci. Ainsi, deux morphologies différentes se retrouvent sous la forme de colonies (figures 4.1 à 4.3). Le tableau 4.1 résume la taille et la forme des grains observés pour chaque nuance d'acier.

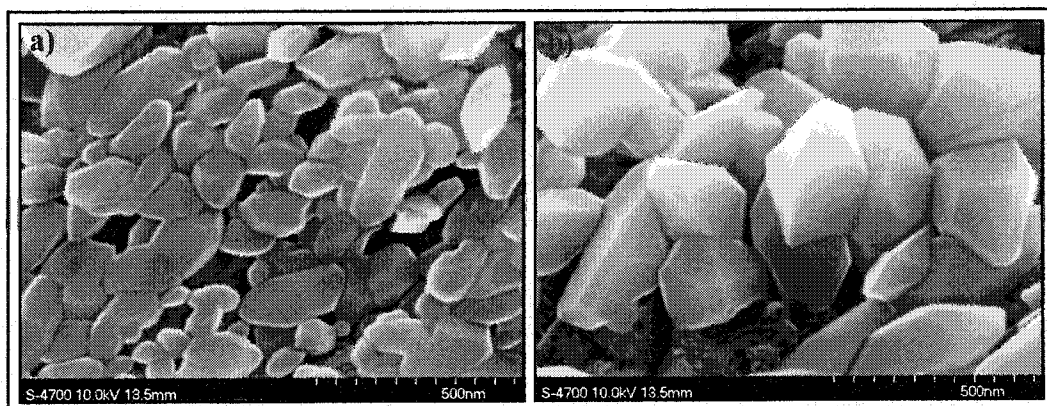
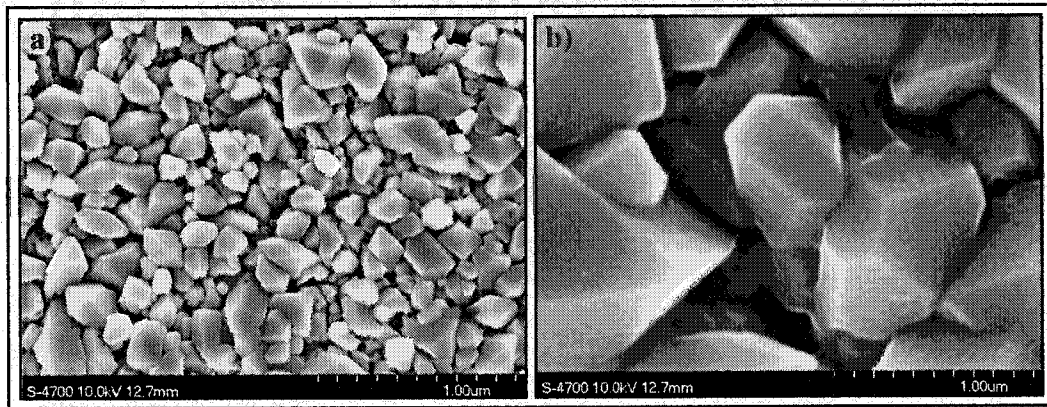
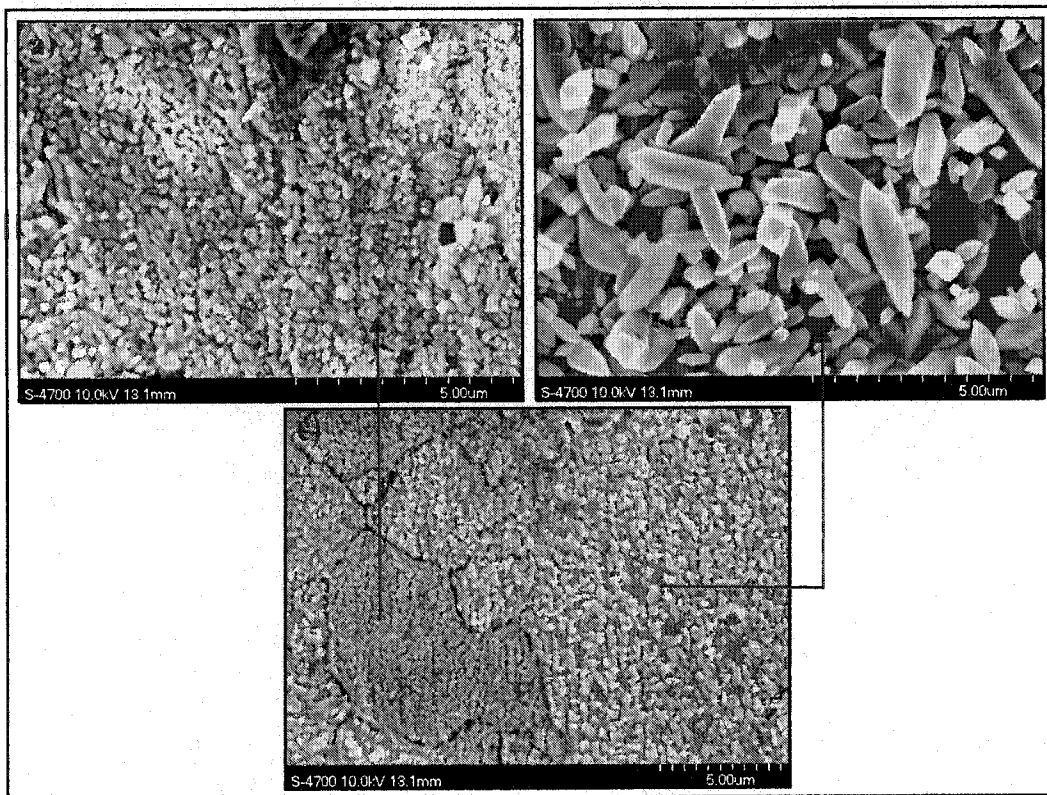


Figure 4.1 CODE 2 (G: 52K) a) Petits grains équiaxes; b) Grains de forme allongée.



**Figure 4.2** CODE 9 (G: 26K) a) Petits grains équiaxes; b) Grains de forme allongée.



**Figure 4.3** DS a) Petits grains équiaxes (G: 5.8K); b) Grains de forme allongée (G: 5.8K) et c) Vue d'ensemble (G: 3.2K).

Tableau 4.1 Taille et forme de grains observés pour chaque nuance d'acier étudiée.

<i>Nuance d'acier</i>	<i>Grains formant la couche d'inhibition (Forme et tailles)</i>	
	<i>Variation de la taille et forme</i>	<i>Taille moyenne</i>
<i>Code 1</i>	Grains équiaxes: 60 - 230 nm Grains allongés: 400 - 900 nm	moyenne: 100 nm moyenne: 640 nm
<i>Code 2</i>	Grains équiaxes: 40 - 200 nm Grains allongés: 340 - 840 nm	moyenne: 80 nm moyenne: 520 nm
<i>Code 3</i>	Grains équiaxes: 30 - 190 nm Grains allongés: 360 - 860 nm	moyenne: 90 nm moyenne: 580 nm
<i>Code 7</i>	Grains équiaxes: 190 - 260 nm Grains allongés: 580 - <1000 nm	moyenne: 220 nm moyenne: 1000 nm
<i>Code 8</i>	Grains équiaxes: 150 - 210 nm Grains allongés: 470 - <1000 nm	moyenne: 180 nm moyenne: 840 nm
<i>Code 9</i>	Grains équiaxes: 180 - 270 nm Grains allongés: 630 - <1000 nm	moyenne: 210 nm moyenne: 1100 nm
<i>DI</i>	Grains équiaxes: 80 - 230 nm Grains allongés: 480 - <1000 nm	moyenne: 170 nm moyenne: 850 nm
<i>DS</i>	Grains équiaxes: 50- 180 nm Grains allongés: 320 - <1000 nm	moyenne: 100 nm moyenne: 980 nm
<i>DSA</i>	Grains équiaxes: 80 - 210 nm Grains allongés: 400 - <1000 nm	moyenne: 150 nm moyenne: 870 nm

## 4.2 EFFET DU LAMINAGE (LAF ET LAC)

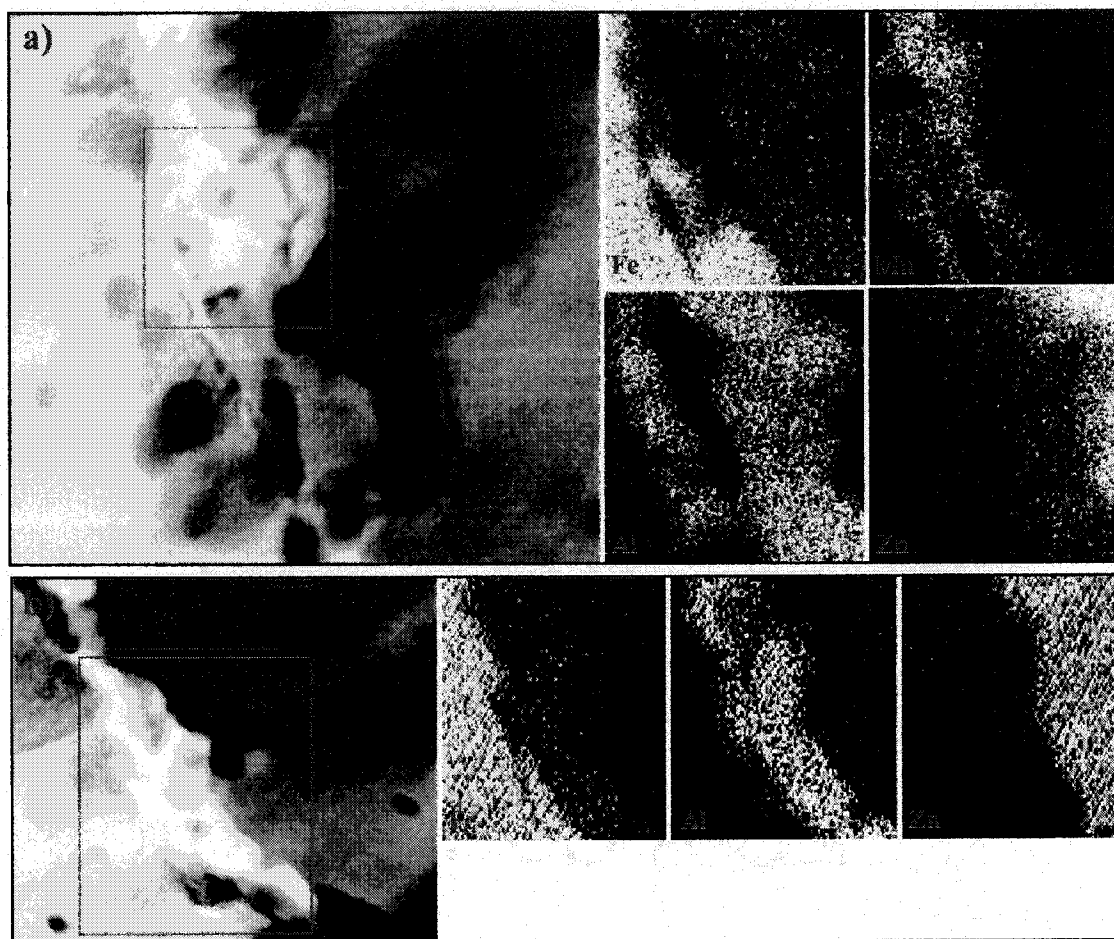
Comme il fut discuté à la section 1.1, le type de laminage influence la qualité de la surface des tôles, qui sont par la suite galvanisées. La comparaison entre les tôles laminées à froid (Codes 1, 2 et 3) et celles laminées à chaud (Codes 7, 8 et 9) a permis l'observation de certaines différences au niveau du revêtement. Cette section traite de ces différences.

### 4.2.1 Observation de la présence de Mn à l'interface Fe-Zn

L'utilisation de différentes techniques a mis en évidence la présence de Mn à l'interface Fe-Zn pour les codes 2 et 3 laminés à froid. L'étude des codes 8 et 9 (LAC), a démontrée l'absence de cet élément à l'interface. De plus, du Si a été détecté de façon occasionnelle sur des analyses EDS ponctuelles du code 2 (figure 4.5).

#### 4.2.1.1 Cartographies et analyses ponctuelles

La technique d'imagerie *PEELS* a permis de générer des cartes chimiques des



**Figure 4.4** a) Carte chimique du code 2; b) Carte chimique du code 8.

échantillons préparés par *FIB* (Figure 4.4). La distribution du Mn, du Fe, du Zn et de l'Al y est présentée pour a) un acier laminé à froid et b) un acier laminé à chaud. Pour l'acier LAF, il est possible d'observer la présence de l'Al à l'interface Fe-Zn et du Mn à l'interface Fe-Al et également à l'intérieur de l'Al. Pour l'acier LAC, il y a absence de Mn à l'interface. De plus, l'interface a été caractérisée à l'aide de la spectrométrie des rayons-x (EDS) (Figures 4.5 et 4.6).

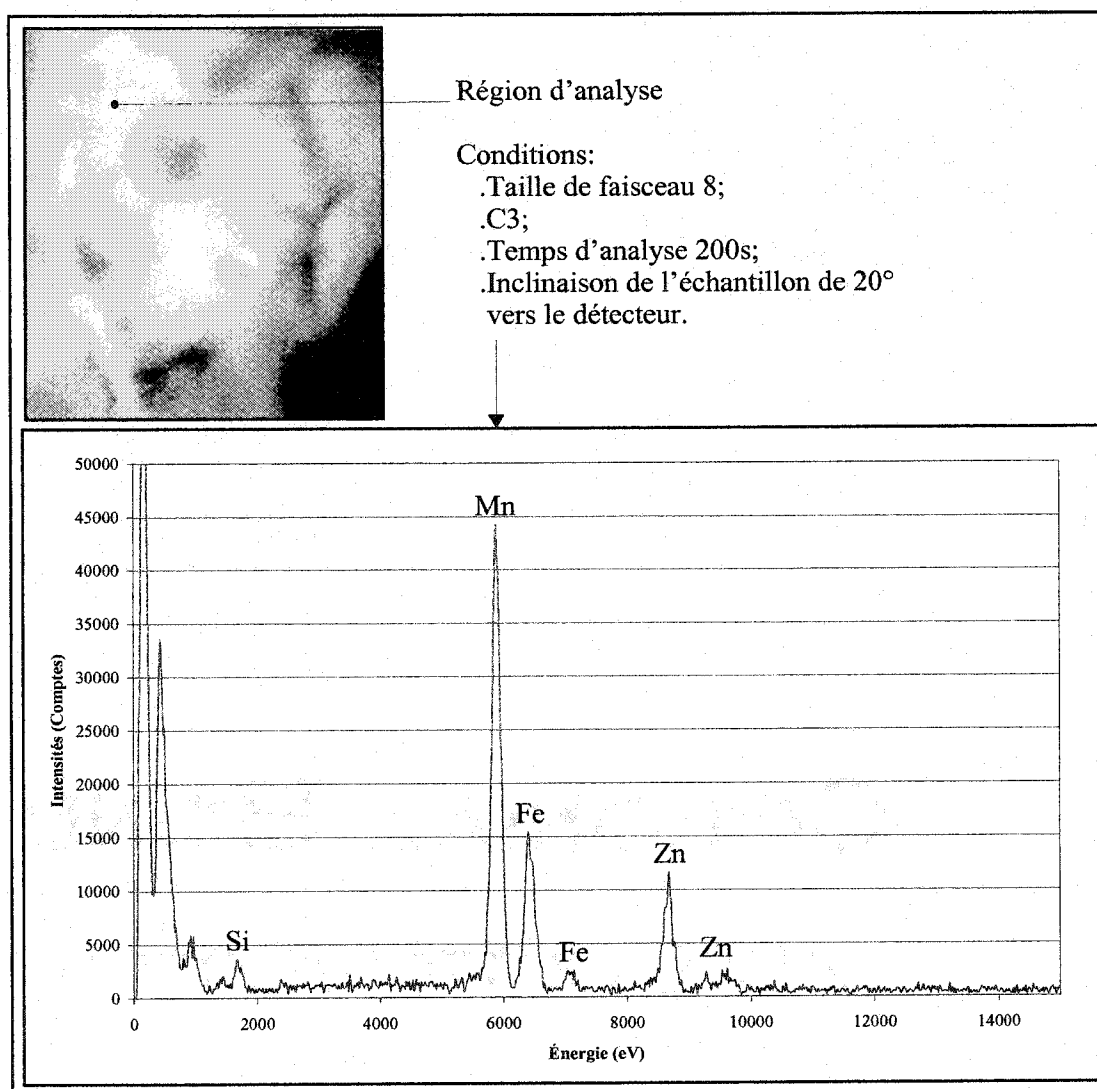


Figure 4.5 Analyse ponctuelle par spectrométrie des rayons-x (code 2).

#### 4.2.1.2 Dissolution et quantification

Une autre technique, soit la dissolution sélective des différentes couche du revêtement, a également mis en évidence la présence de Mn à l'interface Fe-Zn pour les codes laminés à froid. En effet, une analyse effectuée par spectroscopie d'émission plasma a permis de déterminer la quantité de Mn présent dans la couche située à l'interface du Fe et du Zn. Il a été ainsi possible d'établir une comparaison entre le Mn présent dans l'acier de base, et celui mesuré dans le revêtement dissout. De plus les résultats obtenus pour les différents

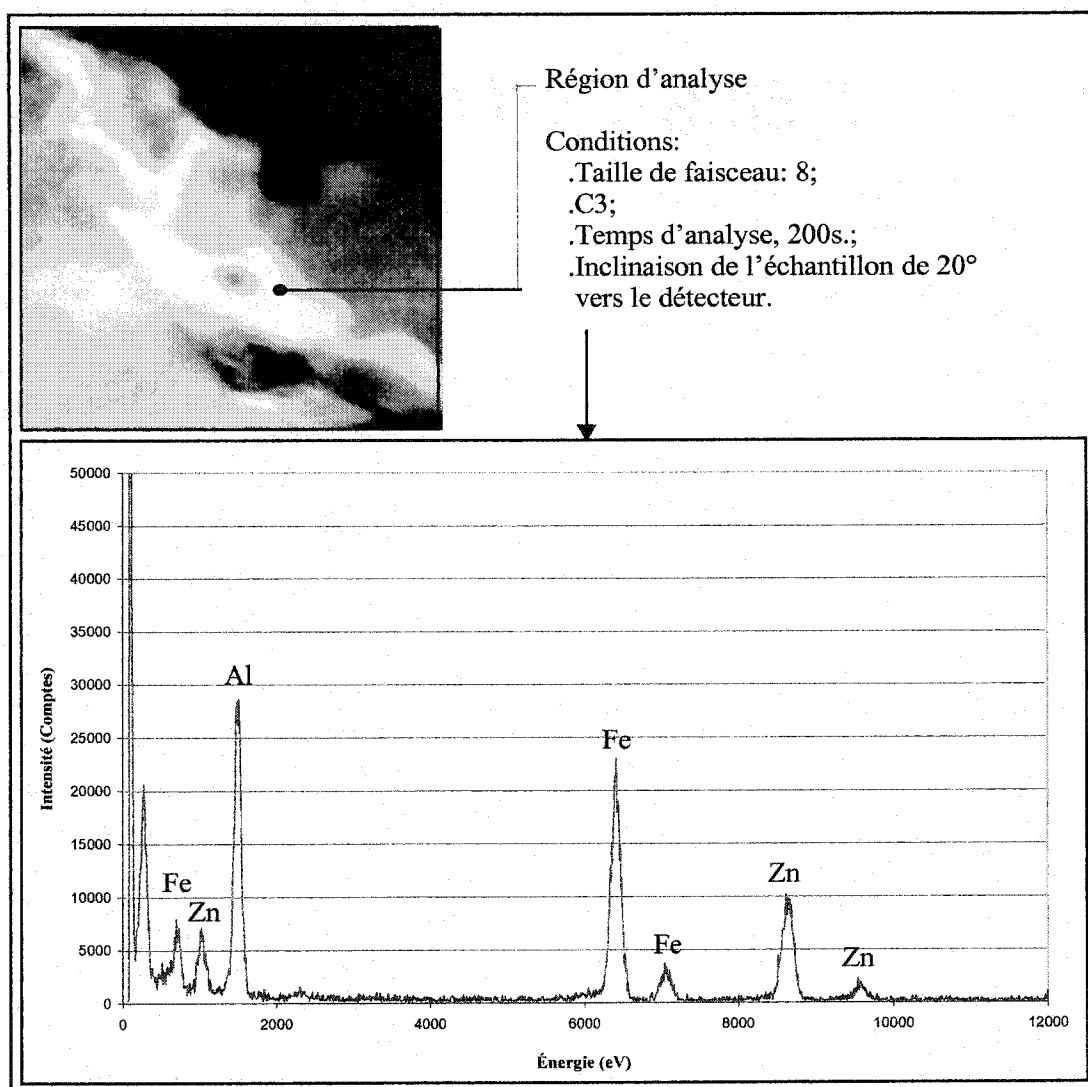


Figure 4.6 Analyse ponctuelle par spectrométrie des rayons-x (code 8).

codes (1, 2, 3, 7, 8, et 9) ont pu être comparés à des résultats obtenus en 1999 par Usinor (communication privée) et en 2000 par Noranda (communication privée), pour des tôles de même composition. Les résultats de cette comparaison sont présentés aux figures 4.7 et 4.8.

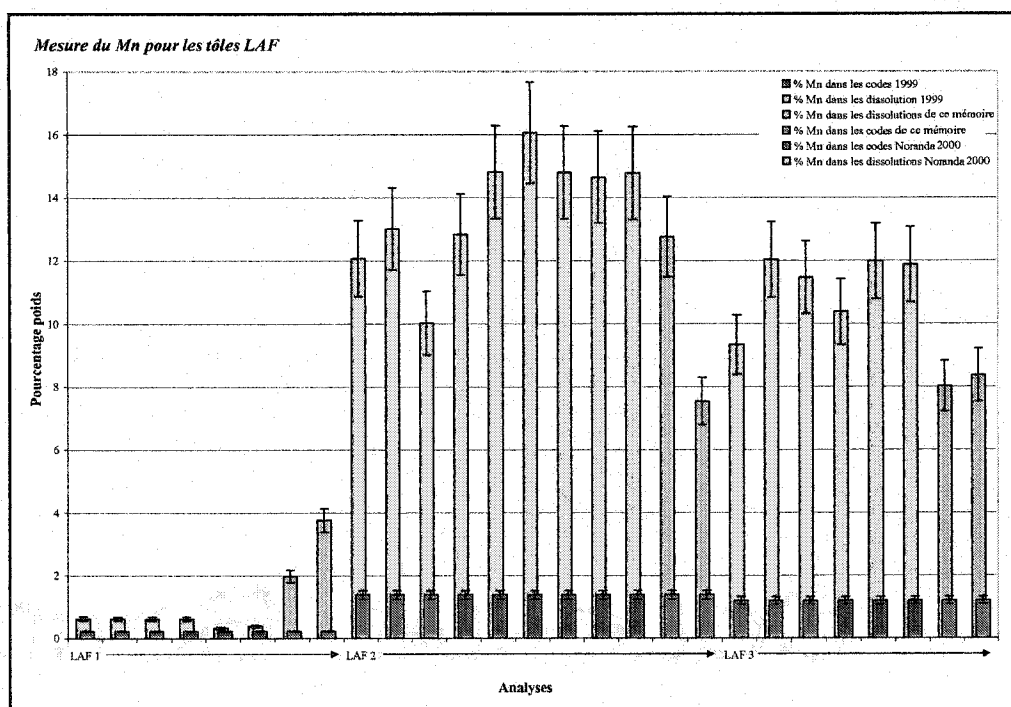


Figure 4.7 Mesure du Mn effectuée dans la totalité du revêtement pour les tôles LAF. (ICP)

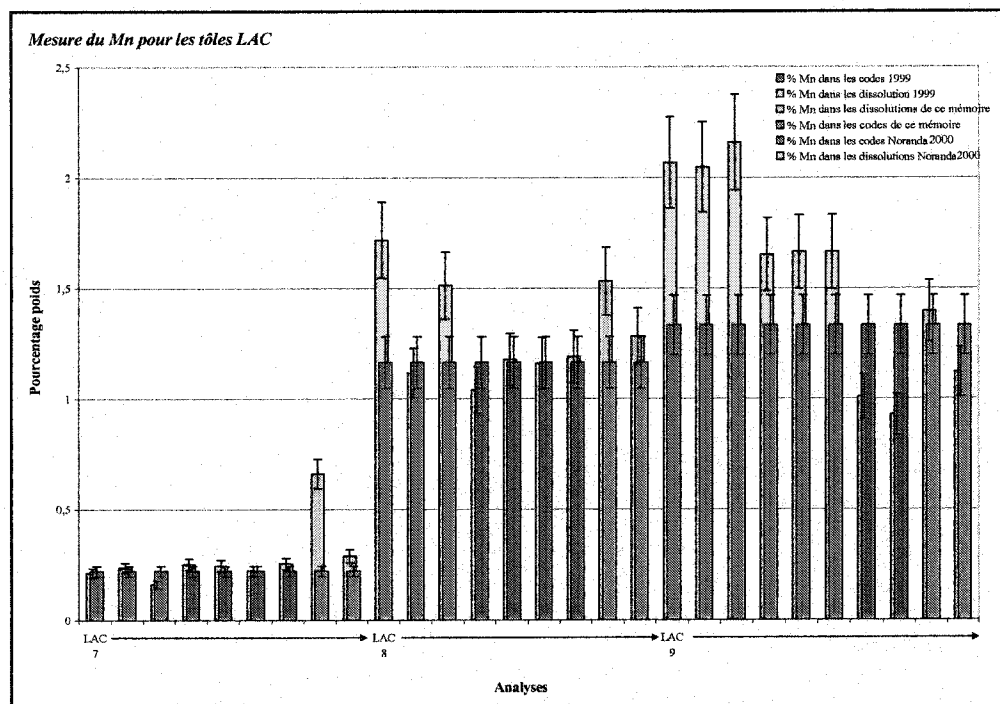


Figure 4.8 Mesure du Mn effectuée dans la totalité du revêtement pour les tôles LAC. (ICP)

Il est possible de voir à la figure 4.7 que la concentration de Mn dans le revêtement total dissout est d'environ 10 fois plus que dans l'acier de base. Ceci a été observé pour l'ensemble des codes laminés à froid (Usinor, Noranda, DP 600 et 2002). Par contre, pour les codes laminés à chaud, la concentration de Mn est approximativement la même dans l'acier que dans le revêtement.

Il apparaît donc que la migration des éléments d'addition, présents dans les aciers de base, soit plus important pour des tôles laminées à froid, que laminées à chaud. Ceci pourrait être expliqué par la figure suivante:

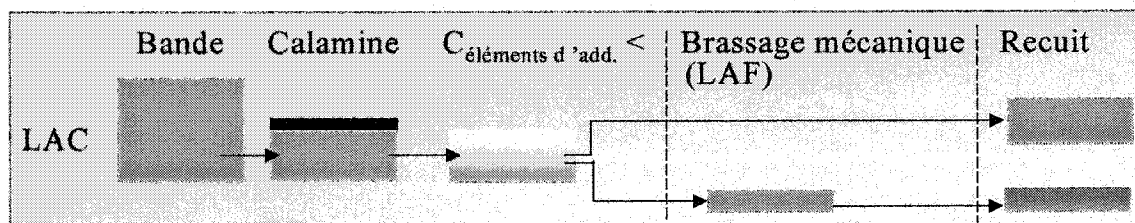


Figure 4.9 Effet du laminage et du recuit sur la migration des éléments d'addition.

- 1) Le fait que la calamine, agissant comme une pompe, entraîne un appauvrissement de la concentration des éléments d'addition en surface des tôles LAC.
- 2) Le fait que le recuit des tôles LAC soit moins long (25 secondes au lieu de 60 secondes pour les tôles LAF) et à moins haute température (600°C au lieu de 750°C pour les tôles LAF) que celui des tôles laminées à froid.

Ainsi, ces facteurs permettraient aux éléments d'addition, présents dans les tôles LAF de migrer davantage vers la surface. Restant présents lors de la galvanisation, il serait donc possible de détecter ces éléments à l'interface Fe-Zn lors d'analyses EDS.



### 4.3 ÉVALUATION DU SYSTÈME D'AGITATION DU SIMULATEUR

Afin d'évaluer l'effet du système d'agitation du simulateur de galvanisation du *Centre de Recherche et Développement de Cockerill-Sambre* présenté à la figure 2.4, l'étude comparative suivante fut effectuée: l'acier de base DP 600 (D) a été galvanisé de trois façons soient: à l'aide du simulateur (S), du simulateur avec agitation (SA) et en industrie (I). L'objectif de cette étude était de comparer les caractéristiques des tôles galvanisées en laboratoire avec celles galvanisées en usine. La morphologie et la composition de la couche d'intermétalliques ont donc été observées et comparées.

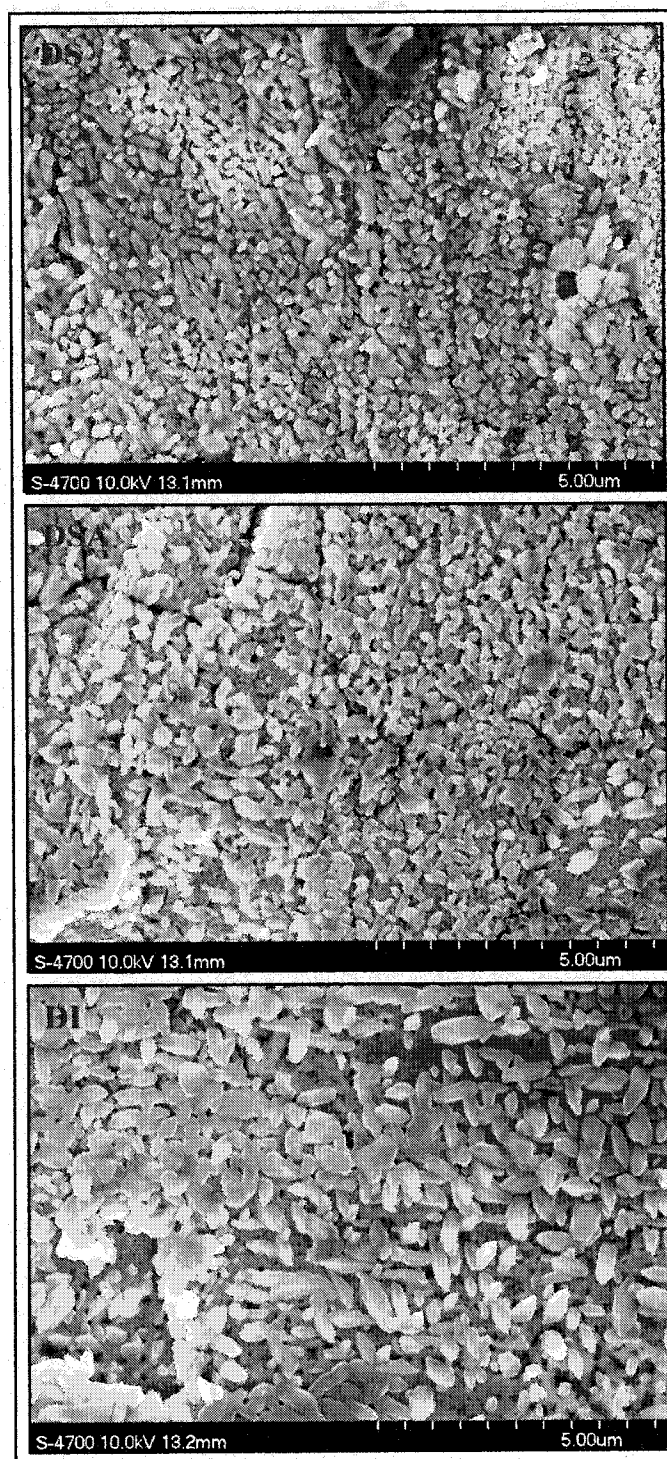
#### 4.3.1 Morphologie de la couche d'inhibition (série DP 600)

L'étude de la morphologie de la couche riche en aluminium, pour l'ensemble des nuances d'acier étudiées (section 4.1.1) a mis en évidence deux morphologies différentes se retrouvant sous la forme de colonies, telles qu'observées par Fadel *et al.* (1995) et Baril (1999) auparavant. Dans cette section, nous nous intéressons plutôt à une même nuance d'acier galvanisé selon trois méthodes distinctes. Ainsi, les observations effectuées sur les échantillons DI, DS et DSA sont présentées aux figures 4.9 et 4.10.

Aucune différence importante au niveau de la taille et de la distribution des grains composant la couche d'inhibition n'a pu être observée, telle que présenté au tableau 4.2. Au niveau de la morphologie de la couche d'inhibition, l'agitation ne semble donc pas avoir d'effet.

Tableau 4.2 Taille et forme des grains composant la couche d'inhibition (série DP 600).

Nuance d'acier	Grains formant la couche d'inhibition (Forme et tailles)	
	Variation de la taille et forme	Taille moyenne
DI	Grains équiaxes: 80 - 230 nm Grains allongés: 480 - <1000 nm	moyenne: 170 nm moyenne: 850 nm
DS	Grains équiaxes: 50- 180 nm Grains allongés: 320 - <1000 nm	moyenne: 100 nm moyenne: 980 nm
DSA	Grains équiaxes: 80 - 210 nm Grains allongés: 400 - <1000 nm	moyenne: 150 nm moyenne: 870 nm



**Figure 4.10** Comparaison de la couche d'inhibition des échantillons DS, DSA et BI (G: 7.2K) .

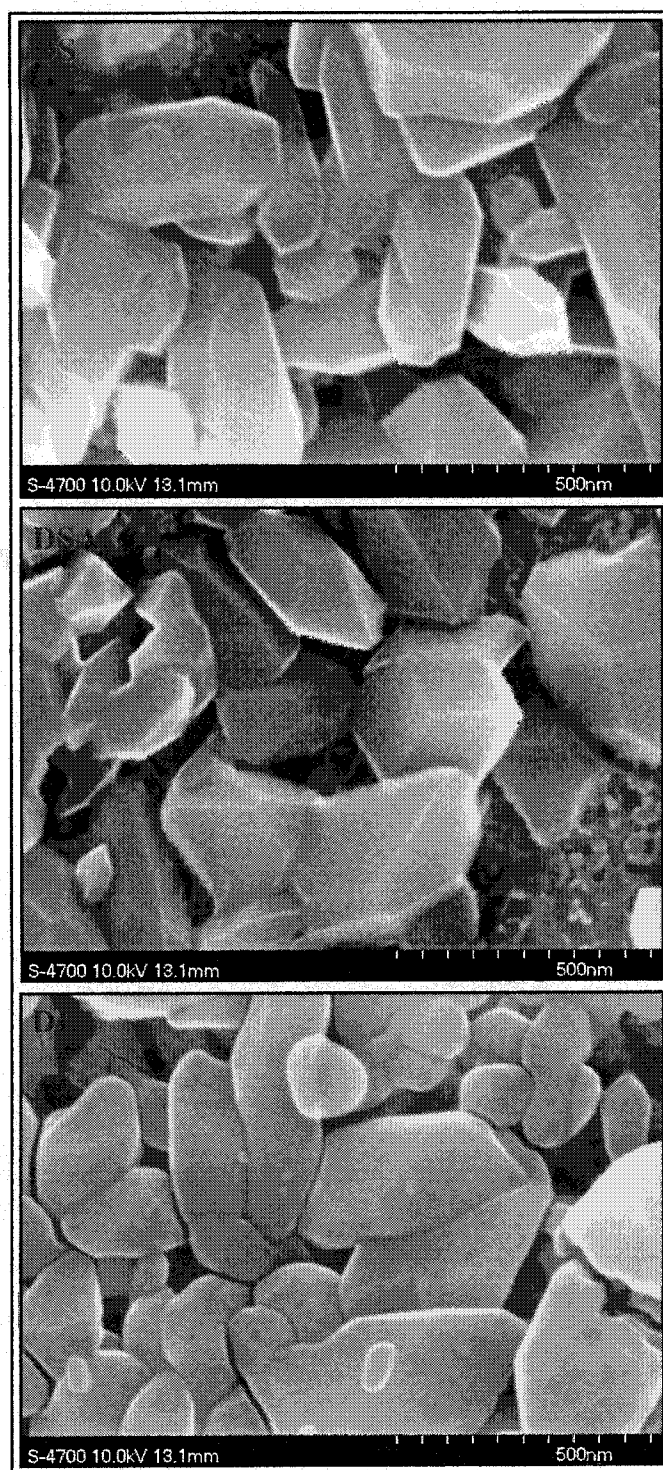


Figure 4.11 Comparaison de la couche d'inhibition des échantillons DS, DSA et DI (G: 68K) .

### 4.3.2 Composition de la couche d'interface

#### 4.3.2.1 Nature de la couche riche en aluminium

La nature de la couche riche en aluminium fut traitée à la section 3.2.5.4 pour l'ensemble des codes étudiés (codes 1, 2, 3, 7, 8, 9: DP 600 DI, DS et DSA). Les concentrations de Fe, d'Al et de Zn déterminées pour chaque échantillon sont données aux tableaux 3.19, 3.20 et 3.21. Le tableau 4.3 résume les concentrations obtenues pour la série DP 600 et les ratios Fe/Al calculés. La figure 4.11 présente les ratios Fe/Al pour la série DP 600 de façon graphique.

Tableau 4.3 Concentrations et ratios Fe/Al obtenus pour la série DP 600

Analyse	DI (% poids)			DS (% poids)			DSA (% poids)			DI	DS	DSA
	Al	Fe	Zn	Al	Fe	Zn	Al	Fe	Zn	Ratio Fe/Al		
1	0.45	0.38	0.17	0.51	0.41	0.09	0.48	0.41	0.11	0.86	0.80	0.84
2	0.41	0.40	0.19	0.49	0.39	0.12	0.49	0.40	0.10	0.96	0.79	0.82
3	0.42	0.40	0.18	0.44	0.39	0.17	0.49	0.41	0.10	0.95	0.89	0.85
4	0.43	0.39	0.17	-	-	-	0.47	0.41	0.12	0.91	-	0.87
5	0.44	0.38	0.18	0.46	0.41	0.13	0.50	0.41	0.08	0.87	0.88	0.82
6	0.46	0.39	0.16	0.49	0.40	0.11	0.46	0.40	0.13	0.85	0.80	0.87
7	0.39	0.38	0.23	0.48	0.39	0.14	0.49	0.42	0.10	0.96	0.82	0.86
8	-	-	-	0.45	0.43	0.12	0.50	0.42	0.08	-	0.95	0.83
9	0.44	0.39	0.17	0.47	0.41	0.13	0.49	0.42	0.08	0.90	0.87	0.86
10	-	-	-	0.47	0.41	0.12	0.48	0.39	0.13	-	0.86	0.80
11	-	-	-	-	-	-	0.48	0.40	0.13	-	-	0.84
12	-	-	-	-	-	-	0.47	0.40	0.13	-	-	0.84
13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Selon les résultats obtenus aucune différence au niveau de la composition chimique de la couche d'inhibition des échantillons DI, DS et DSA n'est observable. La composition chimique de la couche d'intermétalliques ne semble donc pas non plus être influencée par

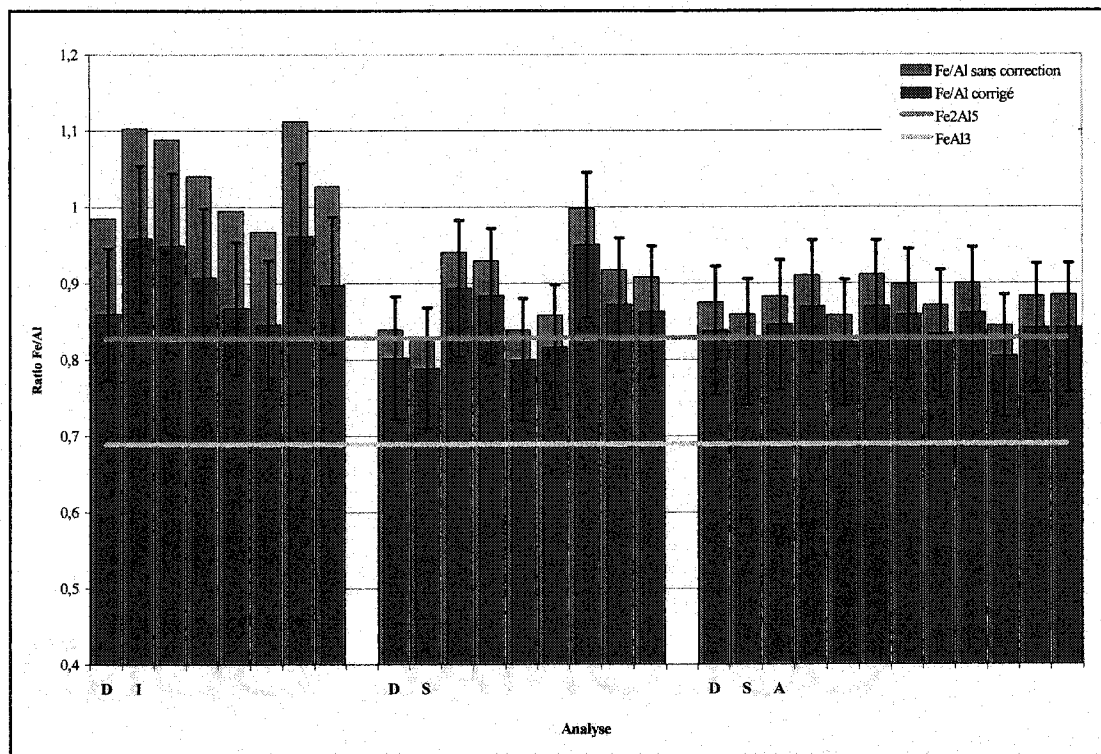
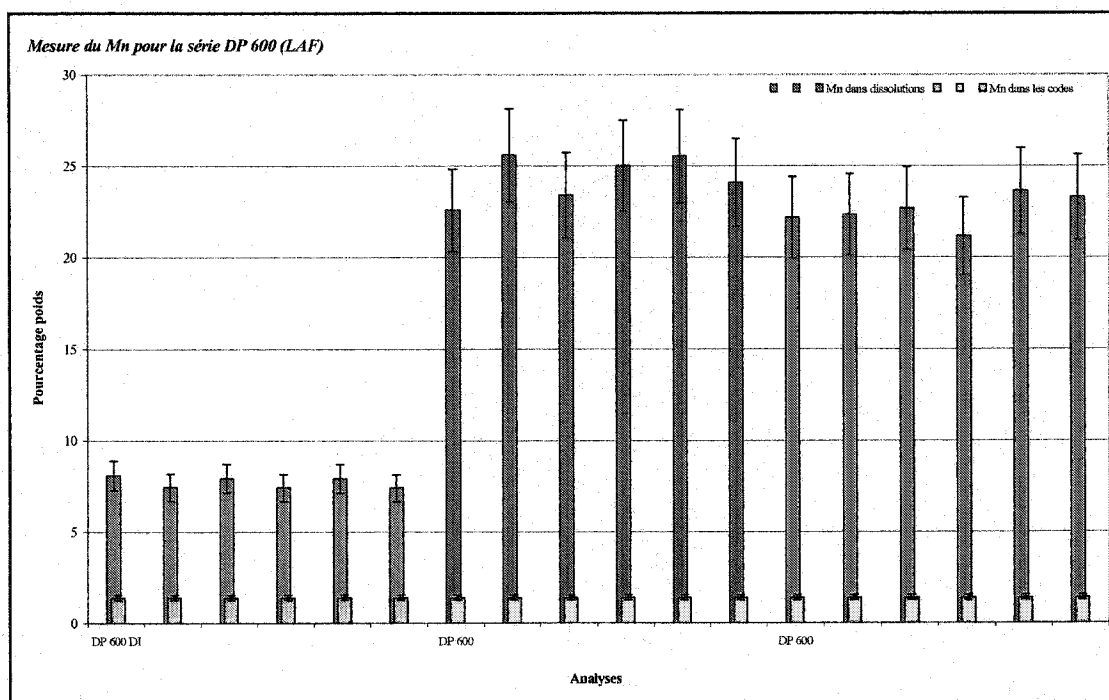


Figure 4.12 a) Ratios Fe/Al pour la série DP 600; b) Ratios Fe/Al pour la série DP 600 ().

l'agitation. Les concentrations en Al, Fe et Zn sont les suivantes: 39-50 Al% poids, 38-42 Fe% poids et 8-18 Zn% poids ( $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  avec 8-18 Zn% poids en solution solide). Ceci correspond à ce qui fut observé précédemment pour les codes 1, 2, 3, 7, 8 et 9.

#### 4.3.2.2 Observation de la présence de Mn à l'interface Fe-Zn

Afin de mettre en évidence la présence de Mn à l'interface Fe-Zn une technique de dissolution sélective des différentes couches du revêtement a été utilisée. Cette technique est décrite à la section 2.3.1 du chapitre 2. À la figure 4.12, il est possible de voir que (1) la teneur en Mn mesurée dans le revêtement dissout est d'environ 10 fois supérieure à celle contenue dans l'acier de base et (2) la teneur en Mn est plus élevée pour les tôles galvanisées dans le simulateur (24.4 Mn%poids DS et 22.5 Mn%poids DSA) que celles galvanisées industriellement (7.7 Mn%poids DI).



**Figure 4.13** Mesure du Mn pour les tôles de la série DP 600

Étant donné que les aciers de la série DP 600 sont LAF, il est possible d'expliquer la présence du Mn (10 fois supérieure à celle dans l'acier de base), de la même façon qu'à la section 4.2.1.2. En effet, du à un temps de recuit plus long et une température de recuit plus élevée la migration des éléments d'addition vers la surface est plus importante. De plus, les différences observées entre les aciers galvanisés en laboratoire et ceux galvanisés industriellement montrent que la migration du Mn serait plus importante lors de la préparation (recuit) en laboratoire. Ceci pourrait être attribuable au fait que sur le simulateur le four utilisé est un four à gaz froid (four I.R.) alors que la réalité est assez différente soit l'utilisation de four à flammes ou de four à bougies/tubes radiants avec gaz chauds. Les cinétiques d'oxydation sont donc assez différents.

## **CONCLUSION**

---

L'étude comparative des méthodes de préparation de lames minces a montré que la technique d'amincissement par faisceau ionique focalisé s'est démarquée par la qualité des lames obtenues. La méthode n'entraîne aucune déformation comparativement à l'ultramicrotomie.

La caractérisation de la couche d'inhibition a nécessité la mise au point d'une méthode analytique. Tout d'abord, il a fallu déterminer l'épaisseur de la couche d'inhibition. Ceci fut réalisé en effectuant une interpolation entre les épaisseurs mesurées dans le Fe et le Zn, de part et d'autre de cette couche. Ces épaisseurs étant obtenues grâce au libre parcours moyen du Fe (23.3 nm) et du Zn (42.3nm) obtenus par la combinaison de l'analyse de spectres EELS et de la méthode de l'illumination convergente. Connaissant l'épaisseur en tout point de la couche d'inhibition, il est possible de calculer 1) l'élargissement du faisceau et 2) l'absorption lors des analyses EDS et donc éventuellement quantifier ces analyses de la couche. Il est à noter qu'il existe une différence entre les valeurs expérimentales obtenues pour le libre parcours moyen du fer (23.3 nm) et celle de la littérature (175 nm). Il est probable que l'origine de cette différence soit due aux erreurs expérimentales associées à la méthode de l'illumination convergente et/ou celles associées aux spectres EELS. Il a été démontré, étant donné la qualité des lames minces sur lesquelles les travaux ont été effectués (transparence au faisceau d'électrons, qualité des clichés de diffraction obtenus), que l'erreur se situait au niveau des spectres EELS.

Pour s'assurer que le volume d'émission des rayons-x reste contenu dans la région d'intérêt (la couche d'inhibition) une étude de l'élargissement du faisceau en fonction de la taille du faisceau et du diaphragme de la lentille condensatrice utilisée a été faite. La meilleure combinaison, tenant compte de l'élargissement du faisceau mais également du ratio comptes/seconde lors de l'analyse, correspond à une taille de faisceau 8 (environ 4

nm) et le diaphragme de la lentille condensatrice 3 (50  $\mu\text{m}$ ). Ainsi, indépendamment de l'épaisseur de la lame l'analyse reste contenue dans la zone d'intérêt et le nombre de comptes par seconde (200-300) reste suffisamment élevé pour donner des analyses statistiquement significatives.

Connaissant l'épaisseur  $t$  de la couche d'inhibition à tous les points d'analyse, il est possible de calculer la longueur du trajet parcouru par les rayons-x dans la lame mince ( $d=(t/4)/\sin 20^\circ$ ). Cette longueur est utilisée pour effectuer la correction liée à l'absorption. Sur l'ensemble des codes, après correction, on remarque une constance des concentrations pour l'Al, le Fe et le Zn (Al: 33-50; Fe:30-42; Zn:8-30%poids).

Suite à la quantification des analyses EDS, il a été possible d'observer que les barrettes d'erreur des ratios Fe/Al calculés chevauchaient celles du ratio de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  (Fe/Al: 83% poids). Par ailleurs, les seuls composés ternaires Al-Fe-Zn à l'équilibre ayant été rapportés dans la littérature furent pour des temps d'immersion longs ( $> 1000$  heures) (Perrot *et al.*, 1992). Il fut donc conclu que le zinc détecté dans les présentes analyses se retrouve en solution solide. La nature de la couche d'inhibition, dans le cadre de la présente étude, serait donc du  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  avec du Zn en solution solide (entre 8-30%poids). Par contre, afin de s'en assurer certains travaux supplémentaires devront être faits, en outre des vérifications au niveau des erreurs expérimentales provenant des spectres EELS.

La morphologie de la couche d'inhibition a également été étudiée. L'observation des vues planaires de la couche d'inhibition (le côté en contact avec le zinc) a permis l'observation de deux morphologies différentes se retrouvant sous la forme de colonies (petits grains équiaxes d'environ 70 nm; Grains de forme allongée d'environ 600 nm), telles qu'observées par Fadel *et al.* (1995) et Baril (1999).

Les observations réalisées sur des tôles laminées à froid et d'autres laminées à chaud ont montré une migration des éléments d'addition plus importante pour les tôles laminées à froid, que celles laminées à chaud. La température plus élevée lors du recuit, et le temps



de recuit plus long pour les tôles laminées à froid pourraient être responsable de cette migration. Ils pourraient expliquer la présence de Mn (10 fois supérieure à la quantité de Mn présent dans l'acier de base) à l'interface Fe-Zn lors des analyses des tôles LAF.

L'étude de l'influence de l'agitation sur la morphologie de la couche d'inhibition a montré que la taille et la distribution des grains étaient les mêmes pour les tôles DI, DS et DSA. De plus, l'agitation ne semble pas avoir d'effet significatif au niveau de la composition chimique (Al:39-50; Fe:38-42; Zn:8-18%poids) de la couche d'inhibition des échantillons DI, DS et DSA. La seule différence observée entre les aciers galvanisés en laboratoire et ceux galvanisés industriellement se situe au niveau de la migration du Mn. En effet, il semble que la migration soit plus importante lors de la galvanisation en laboratoire. Ceci pourrait être attribuable au fait que sur le simulateur le four utilisé est un four à gaz froid (four I.R.) alors que la réalité est assez différente soit l'utilisation de four à flammes ou de four à bougies/tubes radiants avec gaz chauds. Les cinétiques d'oxydation sont donc assez différents.

## ***BIBLIOGRAPHIE***

---

BARIL, E. (2000), Étude de la cinétique de formation et du bris d'inhibition des réactions Fe/Zn lors de la production de revêtements galvanisés-alliés. Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, Canada.

BARIL, E. et L'ESPÉRANCE G. (1999). Studies of the Morphology of the Al-Rich Interfacial Layer Formed During the Hot-Dip Galvanizing of the Steel Sheet. Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 30A, pp.681-695.

BARIL, E., L'ESPÉRANCE, G. et BOUTIN, E. (1998). Effect of Process Parameters on the Inhibition Breakdown Mechanisms During Hot-Dip Galvannealing. Proceedings of Galvatech '98, Iron and Steel Institute of Japan, Chiba, Japan, pp. 168-173.

BASTIN, GF., VAN LOO, FJJ. et RIECK, GD. (1977). A new compound in the Iron Zinc System. Z. Metallkde, vol. 68, p.359-361.

BORZILLO, A.R. et HAHN Jr., W.C. (1969). Growth of the Inhibiting Aluminium-Rich Alloy Layer on Mild Steel During Galvanizing in Zinc that Contains Aluminum. Transaction of the ASM, vol.62, pp.729-739.

BOUTIN, E. (1997), Étude de l'effet des paramètres d'opération sur la microstructure et la résistance au poudrage de revêtements galvanisés et alliés. Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, Canada.

CALMON, J-C. et CENAC, J. (1993). Laminage à froid des produits plats ., Technique de l'ingénieur, traité métallurgie., M 7 950, pp.1-24 .

CHEN, ZW., SHARP, RM. et GREGORY, JT. (1990). Fe-Al-Zn ternaryphase diagram at 450°C. Materials Science and Technology, déc.1990, vol. 6, p1173-1176.

EGERTON, R. (1986). Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope., Plenum Press, New-York.

ESCOFFET, J. et GUYON, P. (1993). Laminage à chaud des produits plats sur train à bandes., Technique de l'ingénieur, traité métallurgie, M 7 940, pp.1-15.

FADEL, J., PIMMINGER, M. et SCHÖNBERGER, L. (1992). Influence of steel grade and surface topography on the galvannealing reaction. Proceedings of Galvatech '92, pp.194-198.

FADEL, J., MASCHEK. W., et STUTZENBERGER, L. (1995). Spangle Size and Aluminium Pick Up for Hot Dip Zinc Coatings. Proceedings of Galvatech '95, Iron and Steel Society, Chicago, pp.675-685.

GAGNÉ, M., BARIL, E., BÉLISLE, S., L'ESPÉRANCE, G., BOUTIN, E., HONG, B., et GOODWIN, F. (1998). Distribution of aluminium in regular hot-dip galvanized steel coatings. Proceedingd of the International Symposium, The Miniral, Metals & Materials Society, pp.229-238.

GALDON, F. (1983). Aspects fondamentaux de l'oxydation du fer et des aciers. Le décappage des produits plats, pp.3-16.

GAUTHIER, M. (2000). Cinétiques de transformation des intermétalliques en suspension dans les bains de galvanisation. Thèse de doctorat, École polytechnique de Montréal, Canada.

GHUMAN, A.R.P. et GOLDSTEIN, J.I. (1971). Reaction Mechanisms for the Coatings Formed During the Hot Dipping of Iron in 0 to 10 Pct Al-Zn Baths at 450°C to 700°C. Metallurgical Transaction, vol. 2, pp.2903-2914.

GOLDSTEIN et al. (1981). Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. A Text for Biologists, Materials Scientists and Geologists. Plenum Press, New York.

GUTTMANN, M. et al. (1995). Mechanisms of the Galvanizing Reaction. Influence of Ti and P Contents in Steel and of its Surface Microstructure After Annealing. Proceedings of Galvatech '95, Iron and Steel Society, Chicago, pp.295-307.

HARVEY, G.J. et MERCER, P.D. (1973). Aluminum-Rich Alloy Layers Formed During the Hot Dip Galvanizing of Low Carbon Steel. Metallurgical Transaction, vol. 4, pp.619-621.

HERTVELDT, I. et al. (1998). The Structure of the Inhibition Layer after Hot Dip Galvanising of Ti IF-DDQ, TiNb IF-DDQ and TiNb+P IF-HSS Substrates. Zinc-Based Steel Coating System : Production and Performance, Ed. F.E. Goodwin, The Mineral, Metals & Materials Society, pp.13-25.

HISAMATSU, Y. (1989). Science and Technology of Zinc Alloy Coated Steel Sheet. Proceedings of the International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'89), The Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, p.3-12.

INAGAKI, J. SAKURAI, M. et WATANABE, T. (1995). Alloying reactions in IHDGI and GA processes, ISIJ International, vol. 35, n°11, pp. 1388-1393

JOY, D.C., ROMING, A.D. et GOLDSTEIN, J. (1986). Principles of analytical electron microscopy, Plenum press, New York, pp.448.

JORDAN, CE. ET MARDER, AR. (1998). The effect of iron oxide as an inhibition layer on iron-zinc reactions during hot-dip galvanizing. Metallurgical and Materials Transactions, vol.29B, p.479

KATO, K et al. (1998). In Situ TEM Observation of Reactions Between Fe and Molten Zn(Al). Proceedings of Galvatech '98, Iron and Steel Institute of Japan, Chiba, Japan, pp. 803-806.

KOMATSU, A. et al. (1998). Initial Stage of Reaction Between Sheet Steel and Molten Zn-0,2mass%Al Alloy Bath. Proceedings of Galvatech '98, Iron and Steel Institute of Japan, Chiba, Japan, pp. 127-132.

KOSTER, W. et GODECKE, T. (1970). The Iron-Aluminium-Zinc Ternary System. Proceedings of Intergalva '70. p.128-139

KUBASCHEWSKI, O. (1982). Iron Binary Phase Diagrams. Springer-Verlag, Berlin, p.172-175.

LAHOUSTE, M., Colin, G., BRAMAUD, B (1992). New Coating Lines at Sollac Mardyck and Florange for Automotive Industry. Proceeding of Galvatech '92, Amsterdam, The Netherland' September 8-10, 1992, pp. 9-15.

LEPRÊTRE, Y et al. (1998). Reactive interdiffusion in the Fe-Al-Zn system: reaction mechanisms during hot-dip galvanizing. Zinc-Based Steel Coating System: Production and Performance, Ed. F.E. Goodwin, The Miniral, Metals & Materials Society, p95-106.

LIN, C.S. et MESHII, M. (1995). Effect of Steel Chemistry on the Formation of the Alloy Layers on the Commercial Hot-Dip Coatings. Proceedings of Galvatech '95, Iron and Steel Society, Chicago, pp.335-342.

LIN, C.S., MESHII, M. et CHENG, C.C. (1995). Phase Evolution During Galvanneal Process. Proceedings of Galvatech '95, Iron and Steel Society, Chicago, pp. 485-495.

MCDEVITT, E.T., MORIMOTO, Y. et MESHII, M. (1998). Microstructural Evolution During Galvannealing. Part 1: Formation and Breakdown of the Fe-Al Inhibition Layer. Proceedings of Galvatech '98, Iron and Steel Institute of Japan, Chiba, Japan, pp. 153-160.

MCDEVITT, E., MORIMOTO, Y. et MESHII, M. (1997). Characterization of the Fe-Al Interfacial Layer in a Commercial Hot-Dip Galvanized Coating. ISIJ International, vol.37, pp.776-782.

NAKAMORI, T., ADACHI, Y., TOKI, T. et SHIBUYA, A. (1996). Effect of microstructure of base steel on Fe/Zn alloy growth during galvanizing of an interstitial free steel. ISIJ International, vol. 36, n° 2, pp.179-186.

NAKAMORI, T. et SHIBUYA, A. (1988). Effect of galvannealing conditions and coating weight on powdering resistance of galvanealed steel sheet. World materials congress, pp.139-149.

NISHIMOTO, A., INAGAKI, J.-I. et NAKAOKA, K. (1986). Effects of Surface Microstructure and Chemical Composition of the Steels on Formation of Fe-Zn Compounds During Continuous Galvanizing. Transaction ISIJ, 26, pp.807-813.

PERROT, P., TISSIER, J.-C. et DAUPHIN, J.-Y. (1992). Stable and metastable equilibria in the Fe-Zn-Al system at 450°C. Z Metallkunde, vol. 83, p786-790.

RENNHACK, E.H. (1961). Zinc-Rich Corner of the Zn-Fe-Al System. Transaction of the Metallurgical of AIME, vol. 221, pp.775-779.

QUANTIN, D. (1993). Galvanisation à chaud., Technique de l'ingénieur, traité métallurgie, M 1534, pp.14-28.

SUZUKI, Y., OSAWA, K., KATO, C., SAKATA, K., et FURUKIMI, K., (1999), Development of TS 590MPA grade galvanealed sheet steel for automotive use. Galvanised steel sheet forum-automotive.

SIMARD, A. (1993). Caractérisation de la microstructure et de la cinétique de formation des revêtements galvanisés alliés. Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, Canada.

TANG, N-Y. et ADAMS, GR. (1994). Studies on the inhibition of alloy formation in hot-dip galvanized coatings., The physical metallurgy of zinc coated steel, Warrendale, PA TSM, p.41.

TANG, N-Y. (1995). Modeling of enrichment in galvanized coatings. Metallurgical and Materials Transactions, vol.26A, p.1699-1704.

TANG, N-Y. (1998). Thermodynamics and kinetics alloy formation in galvanized coatings. Zinc-Based Steel Coating System: Production and Performance, Ed. F.E. Goodwin, The Mineral, Metals & Materials Society, p.3.

UCHIDA, Y. et al. (1998) Changing Behavior from Fe-Zn Intermetallic Compounds to Al-Fe Intermetallic Compounds in Molten Zn-0,2mass%Al Alloy Bath. Proceedings of Galvatech '98, Iron and Steel Society, Chiba, Japan, pp. 121-126.

UREDNIČEK, M. et KIRKALDY, J.S. (1973). Mechanism of Iron Attack Inhibition Arising from Additions of Aluminum to Liquid Zn(Fe) During Galvanizing at 450°C. Z. Metallkunde, Bd.64H.12, pp.899-910.

WILLIAMS, D.B. et BARRY CARTER C. (1996). Transmission Electron Microscopy, Plenum Press, New York.

ZERMOUT, Z., DRILLET, P. ET HOUZIEL, J. (2001) Reaction mechanisms during immersion of low-carbon steel in a zn-5 wt% Al bath. Galvatech '2001, Verlag Stahleisen GmbH, Germany, p.345-351.